BAND 126 APRIL 1952 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
JUN 14 '52

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft
zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Aus der Technischen Hochschule Wien

Dobrowsky, A., Über eine algebraische Berechnung der axialsymmetrischen Diffusion u. ihre Darstellung durch ein hydrodynamisches Modell [Methode der Strömungsteiler] (mit 19 Abb.) 1

Aus dem Institut Pasteur, Paris

Dervichian, D. G., Mechanische Eigenschaften oberflächlicher Eiweißschichten (mit 8 Abb.) 15

Rhokona Unit. Department of Colloid Science University of Cambridge, England

Schulman J. H. und T. D. Smith, Selektive Flotation von Metallen und Mineralen (mit 11 Abb. und 3 Diagrammen) 20

Aus dem Institute Pasteur, Service de Chimie-Physique, Paris

Joly, M., Die nicht-Newtonsche Oberflächenviskosität (mit 3 Abb.) 35

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Leverkusen

Hoyer, H., Innermolekularer Wasserstoffbrükkenzehnring 52

Berichtigung

Lautsch W. unter Mitarbeit von W. Broser, W. Biedermann, U. Döring u. H. Zoschke, Einige Beispiele für organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide: ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten, Kolloid-Z. 125, 72 (1952) 53

Bücherbesprechungen 53

Referate 55

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Auch eine photomechanische Wiedergabe ist nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags gestattet.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Hessische Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

66 19280
QD549
K92
v.126-127

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 126 April 1952 Heft 1

Über eine algebraische Berechnung der axialsymmetrischen Diffusion und ihre Darstellung durch ein hydrodynamisches Modell (Methode der Strömungsteiler)

Von A. Dobrowsky, Technische Hochschule (Wien)

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Dezember 1951)

Grundgedanke und Übersicht

Im folgenden wird eine Methode mitgeteilt, die es gestattet, den Ablauf jeder beliebigen Diffusionsströmung zu berechnen, sofern nur die Stromlinien durch konforme Abbildung gegeben sind. Dieser Methode der Strömungsteiler liegt der Gedanke zu Grunde, die Fläche eines Diffusionsfeldes zwischen zwei Stromlinien durch äquidistante Niveaulinien in Felder aufzuteilen und die Diffusion in diesem Stromfaden zu berechnen (Abb. 1). Das einzelne Feld ist

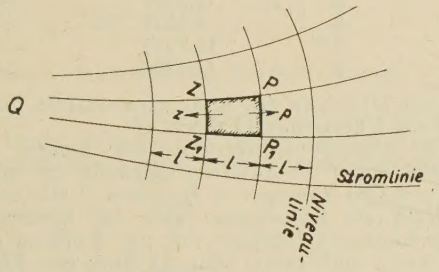


Abb. 1 Diffusionsfeld, Strömungsteiler z und p

demgemäß von zwei Stromlinien und zwei Niveaulinien begrenzt. Die Stromlinien spielen formal die Rolle von inpermeablen Wänden. Die dem Quellpunkt Q näher liegende Linie ZZ_1 nennen wir die zentrale Niveaulinie, PP_1 die periphere.

Setzen wir den Abstand der Niveaulinien l gleich der mittleren Verschiebung in der Zeiteinheit, so wird jedes im abgegrenzten Gebiet befindliche diffundierende Teilchen mit Sicherheit das Feld verlassen.

Die Wahrscheinlichkeit, ob dies über die zentrale oder periphere Niveaulinie geschieht, hängt von dem Längenverhältnis dieser Linien ab.

Der zentrale Strömungsteiler z wird demgemäß definiert durch

$$z = \frac{ZZ_1}{ZZ_1 + PP_1}$$

und der periphere Strömungsteiler p durch

$$p = \frac{PP_1}{ZZ_1 + PP_1}$$

woraus $z + p = 1$ folgt.

p und z sind echte Brüche und geben den Prozentsatz der zentral und peripher in der Zeiteinheit abströmenden Masse an. Diese Überlegungen führen zu einer algebraischen, mit den vier Grundrechnungsarten auskommenden Berechnungsweise, die im folgenden auf zylindrische Diffusionsräume angewendet werden soll[1]).

Im Zylinder sind unter axialsymmetrischen Bedingungen die Radien Stromlinien und die konzentrischen Kreise Niveaulinien.

Bisher war die Diffusion in Zylindern nur durch die Besselschen Funktionen im Verein mit Exponentialfunktionen berechenbar. In der Literatur ist vor allem der Spezialfall des Zylinders konstanter Anfangskonzentration behandelt, der in ein unendlich großes Reservoir gestellt wird. Wird der Zylinder in ein Reservoir endlicher Größe gestellt, so kann dieses wegen der veränderlichen Randbedingung bisher unlösbare Diffusionsproblem durch die Methode der Strömungsteiler leicht gelöst werden.

Zur Behandlung dieser Fragen denkt man sich einen schmalen Zylindersektor nach Abb. 2 in beispielsweise 10 Abschnitte geteilt. Deren Inhalte wachsen wie die un-

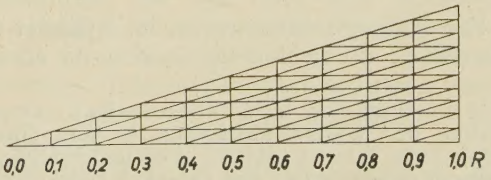


Abb. 2 Aufteilung eines schmalen Zylindersektors

[1]) Eine algebraische Berechnung linearer Diffusionsprobleme, bei denen nach obiger Auffasssung $p = z$ ist, ist beschrieben in A. Dobrowsky, Über die Lösung von Diffusionsproblemen durch die Binomialkoeffizienten des Pascalschen Dreiecks, Kolloid-Z. **110**, 34 (1945).

geraden Zahlen, was durch Abzählung der Dreiecksflächen leicht hervorgeht. Bei konstanter Konzentration wird dies auch von der diffundierenden Masse gelten. Die den Abschnitten gemeinsamen Niveauflächen nehmen wie die ganzen Zahlen zu. So wird aus dem Abschnitt 0,4 — 0,5 R die Masse 9 zu 5/9 peripher und zu 4/9 zentral diffundieren. Auf dieser Vorstellung gründet sich ein Verfahren mit dem zunächst die Selbstdiffusion und einige allgemeine Fälle berechnet werden.

Die gleiche Vorstellung führt auch zur Herstellung eines hydrodynamischen Modells, das die Diffusions- oder Wärmeströmungen in Zylindern bei beliebig einstellbaren Randwerten anschaulich wiedergibt.

Ersetzt man die Abschnitte des Zylindersektors durch Glasröhren wachsender Querschnitte und ersetzt man die Niveauflächen, die der Diffusionsströmung zur Verfügung stehen, durch eine entsprechende Anzahl von Kapillaren, so erhält man ein Röhrensystem, in dem die Flüssigkeitsströmungen nach denselben Gesetzen ablaufen wie die Diffusion- oder Wärmeströmung in Zylindern.

Der Aufbau eines solchen Integrationsapparates wird beschrieben und seine Betätigung an Hand von photographischen Reihenaufnahmen vorgeführt. Die praktische Anwendung wird an Beispielen gezeigt. Die berechneten Fälle werden durch das hydrodynamische Modell verifiziert und weitere Probleme modellmäßig erforscht.

1. Berechnung mit Hilfe der Besselschen Funktionen

Für die Diffusion in zylindrischen Räumen können die Gleichungen zur Berechnung des Konzentrationsfeldes und des Massenverlustes für den folgenden Spezialfall der Literatur[2]) entnommen werden.

Konzentrationsfeld

Die Anfangskonzentration im Zylinder sei überall s_0. Wenn von der Zeit $t = 0$ ab die Mantelfläche[3]) auf der konstanten Konzentration $s = 0$ gehalten wird, so ist das Konzentrationsfeld im Innern des Zylinders gegeben durch

$$s = s_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_0\left(\frac{r \cdot x_n}{R}\right)}{x_n \cdot J_1(x_n)} \cdot e^{-\frac{D t \cdot x_n^2}{R^2}} \quad [1]$$

Hierbei bedeutet:

s_0 = Anfangskonzentration im Zylinder in $g \cdot cm^{-3}$
D = Diffusionskonstante in $cm^2 \cdot tag^{-1}$
R = Radius des Zylinders in cm
t = Zeit in Tagen
r = Abstand des Punktes von der Achse in cm
$J_0(x)$ = Besselsche Funktion erster Art und nullter Ordnung[4]), definiert durch

$$J_0(x) = 1 - \frac{1}{(1!)^2}\left(\frac{x}{2}\right)^2 + \frac{1}{(2!)^2}\left(\frac{x}{2}\right)^4 - \cdots \quad [2]$$

$J_1(x)$ = Besselsche Funktion erster Art und erster Ordnung[5]), definiert durch

$$J_1(x) = -\frac{d J_0(x)}{dx} \quad [3]$$

x_n = Nullstellen der Besselschen Funktionen, also Werte von x für die $J_0(x)$ null wird[6]). Die ersten Glieder sind mit dem dazugehörigen $J_1(x)$:

$n = 1$	$x_n = 2{,}4048$	$J_1(x_n) = +0{,}5191$
2	5,5201	−0,3403
3	8,6537	+0,2715
4	11,7915	−0,2325
5	14,9309	+0,2065

Nach [1] wurde das Konzentrationsfeld für $D = 1$ und $s = 1$ berechnet (Tabelle 1).

Die schnelle Konvergenz der Summe in [1] kommt durch die e-Potenz zustande, für größeres t ($t = 0{,}128$) genügen z. B. schon 2 Glieder. Wie schlecht die Konvergenz aber für kleines t ist, zeigt folgendes Beispiel: Für das Zentrum ($r = 0$) und $t = 0$ muß $s = s_0$ sein, da dann eine Diffusion überhaupt noch nicht stattgefunden hat. Hier geht [1] in

$$s = s_0 \cdot 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{x_n \cdot J_1(x_n)} \quad [4]$$

über. Damit $s = s_0$ wird, muß die Summe 0,5 sein, aber man muß von dieser an und für sich divergierenden, semikonvergenten Reihe schon 40 Glieder nehmen, wenn man s auf 1,5% genau erhalten will. Später wird gezeigt, daß das neue Rechenverfahren gerade für kleines t besonders bequem ist.

Massenberechnung

Die Masse dm im Volumen dv bei der Konzentration s ist gleich

$$dm = s \cdot dv. \quad [5]$$

[2]) Die Literatur, etwa Gröber-Erk, Grundgesetze der Wärmeübertragung, 2. Aufl. (Berlin 1933), S. 52; Frank-Mises, Die Differentialgleichungen der Mechanik und Physik, 2. Band (Braunschweig 1935), S. 542 u. 561; Bachmann H., Tafeln über Abkühlungsvorgänge einfacher Körper (Berlin 1938); geht nicht wesentlich über das in 1. gebrachte hinaus, bringt aber meist nur die theoretischen Grundlagen, ohne die Gleichungen für die Berechnung konkreter Aufgaben zu geben. Deswegen wurden in 1. „gebrauchsfertige" Formeln angeführt.

[3]) Die Zylinderkreisflächen sind als undurchdringlich angesehen.

[4]) Tabelliert in Jahnke-Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, 2. Band, (Leipzig u. Berlin 1938), S. 156.

[5]) loc. cit. S. 166.

[6]) loc. cit. ebenfalls S. 166.

Tabelle 1

Berechnung des Diffusionsvorganges, der eintritt, wenn ein Zylinder konstanter Konzentration s = 1 in einen unendlich großen Raum der Konzentration s = 0 gestellt wird.

	t=0,016	0,032	0,064	0,128	0,256	0,512	1,024
r=0,0 R		1,000	0,960	0,741	0,364	0,082	0,004
1		1,000	955	731	358	081	004
2		993	934	704	342	077	004
3		983	900	657	318	072	003
4		969	846	594	284	064	003
5		930	762	514	244	055	002
6	0,993	852	651	421	197	044	002
7	874	715	511	318	141	033	001
8	675	515	349	211	097	022	001
9	390	265	174	103	047	011	000
1,0	000	000	000	000	000	000	000

Für den Zylinder erhalten wir nach Fig. 3

$$dv = dr \cdot r\,d\varphi \cdot dh. \qquad [6]$$

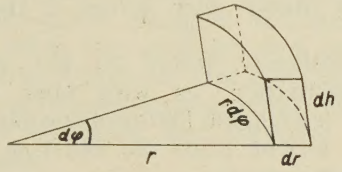


Abb. 3 Berechnung des Elementarvolumens

Setzen wir s aus Gleichung [1] ein, so wird die in einem Zylinder der Höhe h und des Radius R zwischen den Radien r_2 und r_1 befindliche Masse

$$m = \int_{r_1}^{r_2}\int_{0}^{h}\int_{0}^{2\pi} s_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\,J_0\left(\frac{r\cdot x_n}{R}\right)}{x_n \cdot J_1(x_n)} \cdot e^{-\frac{Dt\cdot x_n^2}{R^2}} \cdot r\,dr \cdot dh \cdot d\varphi \qquad [7]$$

Nun gilt allgemein[7])

$$\int x \cdot J_0(x)\,dx = x \cdot J_1(x)$$

und so wird

$$\int r \cdot J_0\left(\frac{r\cdot x_n}{R}\right) dr = \frac{rR}{x_n} \cdot J_1\left(\frac{x_n \cdot r}{R}\right) \qquad [8]$$

und daher ist die zur Zeit t zwischen den Radien r_2 und r_1 befindliche Masse gleich

$$m = s_0\, 4\pi Rh \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{Dt\cdot x_n^2}{R^2}}}{x_n^2 \cdot J_1(x_n)} \left[r_2 \cdot J_1\left(\frac{r_2 \cdot x_n}{R}\right) - r_1 J_1\left(\frac{r_1 x_n}{R}\right)\right]. \qquad [9]$$

Vor Beginn der Diffusion muß im Zylinder selbstverständlich die Masse

$$M = R^2 \pi h \cdot s_0 \qquad [10]$$

enthalten gewesen sein. Derselbe Wert muß auch aus [9] herauskommen, wenn man t = 0, $r_2 = R$ und $r_1 = 0$ setzt. Dann geht [9] über in

$$m = 4R^2\pi h \cdot s_0 \sum_{1}^{\infty} \frac{1}{x_n^2}, \qquad [11]$$

denn es ist in der Tat

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{1}{x_n^2} = \frac{1}{4}, \qquad [12]$$

wobei auch hier die Konvergenz sehr mäßig ist, denn die Summe der ersten 10 Glieder ist 0,2375, die der ersten 10000 Glieder, roh abgeschätzt, etwa 0,2439.

Zur Zeit t ist also die im Zylinder noch enthaltene Masse gleich m, die aus dem Zylinder bereits herausdiffundierte Masse ist gleich M-m.

Tabelle 2

Abströmen diffundierender Masse aus einem Zylinder konstanter Anfangskonzentration und der Masse M = 1, berechnet nach Formel [9].

Zur Zeit t =	0,000	0,016	0,032	0,064	0,128	0,256	0,512	1,024
ist die noch im Zylinder vorhandene Masse m	1,000	0,728	0,624	0,496	0,332	0,157	0,036	$46 \cdot 10^{-5}$
und die aus dem Zylinder diffundierte Masse $M - m$	0,000	0,272	0,376	0,504	0,668	0,843	0,964	0,99952
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,00000

2. Berechnung durch die Methode der Strömungsteiler

Zu all diesen Ergebnissen und noch weiteren kommt man durch die Methode der Strömungsteiler auf algebraischem Weg.

Bei axialsymmetrischer Diffusion befinden sich alle Punkte in den Niveaulinien am Radius r in gleichem Zustand. Durch die Stromlinien der Radien wird formal keine Diffusion stattfinden. Aus der berechneten Strömung in einem schmalen Sektor werden wir auf den ganzen Zylinder schließen können. In Wirklichkeit werden Diffusionsströmungen nach allen Richtungen vorkommen, die sich aber mit Ausnahme der radialen Komponenten kompensieren, gerade so wie es z. B. auch in kommunizierenden Röhren bei Gleichgewicht Strömungen geben wird, die nach außen nicht in Erscheinung treten.

Aus der Abb. 4a kann man ablesen, daß die Begrenzungsflächen der einzelnen Räume nach der natürlichen Zahlenreihe wachsen. Die Wahrscheinlichkeit der Diffusionsrichtung ist in Abb. 4b durch kleine Pfeile symbolisiert. So verhalten sich die beiden Begrenzungsflächen des vierten Raums wie 3 : 4 und demgemäß wird die

[7]) E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, S. 69 (Berlin 1936).

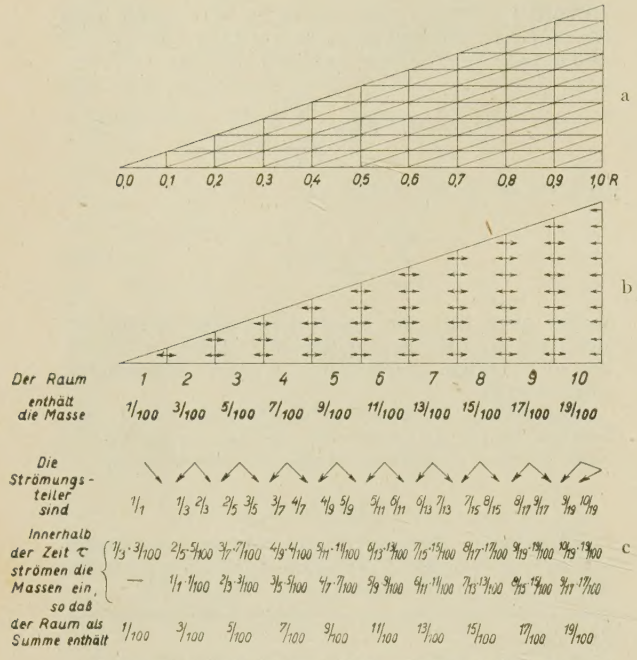


Abb. 4a zeigt, daß die durch Unterteilung erhaltenen 10 Abschnitte wie die ungeraden Zahlen wachsen.

Abb. 4b zeigt, daß die gemeinsamen Begrenzungsflächen der Abschnitte wie die ganzen Zahlen wachsen.

Abb. 4c zeigt die Diffusionsverhältnisse bei Selbstdiffusion im isolierten Zylinder. Begriff des Strömungsteilers. In der oberen Zeile der Massentransport durch die zentralen Strömungsteiler, in der unteren der durch die peripheren. Die Massensumme (letzte Zeile) ist die gleiche wie anfangs.

im vierten Raum befindliche Masse mit dem zentralen Strömungsteiler zu 3/7 nach links und mit dem peripheren zu 4/7 nach rechts diffundieren. Dabei nehmen wir stets an, daß innerhalb jedes einzelnen Raumes die Konzentration überall konstant sei, eine Annahme, die freilich erst bei unendlich feiner Unterteilung zutreffen würde. Aber man kommt schon durch eine Aufteilung des Sektors in nur 10 Räume, die rechnerisch noch ohne Umstände zu bewältigen ist, zu Ergebnissen, deren Genauigkeit praktischen Anforderungen durchaus genügt.

Es möge nun die Zeiteinheit τ eingeführt werden, und zwar soll unter τ jene Zeit verstanden werden, während welcher das mittlere Verschiebungsquadrat gleich sein soll dem Quadrat der radialen Länge der einzelnen Räume. Es soll also zur bekannten Definitionsgleichung

$$t = \frac{x^2}{2D} \qquad [13]$$

noch die Gleichung

$$\tau = \frac{\left(\frac{R}{10}\right)^2}{2D} \qquad [14]$$

treten.

Während der Zeit τ geht vom Raum 4 nach Raum 3 der Diffusionsstrom $7/100 \cdot 3/7 = 3/100$ und nach Raum 5 strömt die Masse $7/100 \cdot 4/7 = 4/100$ ab. So erhalten wir für den isolierten Zylinder konstanter Konzentration ein Diffusionsfeld nach Abb. 4c. Der makroskopische Ruhezustand, es bleibt ja die Konzentration überall dieselbe, ist die Folge der sich kompensierenden radialen Diffusionsströme. Daß der Ruhezustand nur vorgetäuscht ist, kann man bekanntlich am Vorgang der Selbstdiffusion sehen, wobei man sich einen Teil der Masse markiert denkt, wie z. B. bei der Diffusion von radioaktivem Blei im gewöhnlichen.

Einer Erörterung bedarf noch der innerste und der äußerste Raum.

Nur der innerste (erste) Raum hat eine einzige permeable Begrenzungsfläche. Wenn in der Zeit τ der Inhalt aus Raum 1 nach Raum 2 diffundiert, so wird während derselben Zeit ein Drittel der im Raum 2 enthaltenen Masse nach Raum 1 abgeströmt sein.

Der äußerste Raum 10 hat zwei Begrenzungsflächen, es wird aber von der Art des jeweiligen Diffusionsproblemes abhängen, welche Rolle die äußerste Begrenzungsfläche spielt.

Im isolierten Zylinder kann aus der Mantelfläche keine Substanz austreten; dann spielt die äußerste Begrenzungsfläche die Rolle einer reflektierenden Wand. In diesem Fall wird nach der Zeit τ die durch den peripheren Strömungsteiler bewegte Masse den Raum 10 nicht verlassen, was in Abb. 4c schematisch angedeutet ist.

Berechnung der Diffusion im Zylinder, der in ein unendlich großes Reservoir gestellt wird.

Wenn wir die Mantelfläche des Zylinders auf der konstanten Konzentration null halten, wofür die Gleichung (1) gilt, so heißt das nichts anderes, als daß wir den Zylinder in ein unendlich großes Reservoir mit Wasser stellen; denn dann kann wohl die als wasserlöslich angenommene diffundierende Substanz aus dem Zylinder in das Reservoir fließen, doch wird dort die Konzentration immer unendlich klein bleiben, so daß eine Rückdiffusion ausgeschlossen ist.

Freilich muß verlangt werden, daß die diffundierte Substanz durch Konvektion weggeschafft wird, das Wasser muß also gerührt werden. Für diesen Fall muß man sich daher den Raum 10 an einen Raum an-

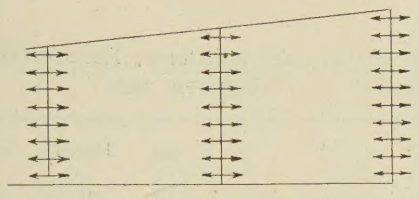


Abb. 5 Im peripheren Raum eines Zylinders, der in ein unendlich großes Reservoir (s = o) gestellt wird, kommt es zu keiner Rückdiffusion

geschaltet denken, wohin es nur ein Hinein aber kein Heraus mehr gibt, weswegen das Schema der Abb. 4 c in Bezug auf den peripheren Raum nach Abb. 5 mit einseitigen Pfeilen abzuändern ist.

Nun zur Berechnung.

Zur Zeit $\tau = 0$ setzt die Diffusion ein. Die Massen jedes Raumes diffundieren gemäß den Strömungsteilern in die angrenzenden Räume, so daß sich im allgemeinen die resultierenden Massen in jedem Raume aus zwei Teilmassen zusammensetzen werden, mit Ausnahme des ersten Raumes, der nur durch einen einzigen Strömungsteiler gespeist wird, was auch bei dem speziellen Fall unseres Problems von dem 10. Raum gilt, da ja voraussetzungsgemäß aus dem Reservoir nichts in den Zylinder zurückfließen soll.

Während der Zeit $\tau = 1$ diffundieren aus dem Raum 10 in das Reservoir 10 Masseneinheiten, während es in den übrigen Räumen noch zu keinen Änderungen kommt.

Nach dem in Abb. 4 dargelegten Prinzip, wobei man sich lediglich den peripheren Raum nach Abb. 5 vorzustellen hat, ist die Tabelle 3 berechnet.

Zu beachten ist, daß bei diesem Beispiel dieselben Massezahlen bei zwei aufeinander folgenden Zeiten erscheinen, man hat also jeden Zustand durch Mittelwertsbildung zu berechnen.

Das Ergebnis der Berechnung nach Tabelle 3 ist in Abb. 6 den Werten gegenübergestellt, die durch die Besselschen Funktionen nach Gleichung (1) erhalten werden.

Umrechnung der Zeiten t und τ

Der für die algebraische Berechnung maßgebende Zeitraum τ_1 ist dadurch definiert, daß während dieser Zeit die Masse um 0,1 R zentral und auch peripher wandert.

Dies ist die mittlere Wegstrecke.

Da der ganze Radius R = 1 cm gesetzt wird, ist die mittlere Verschiebung x = 0,1 cm und das mittlere Verschiebungsquadrat gleich

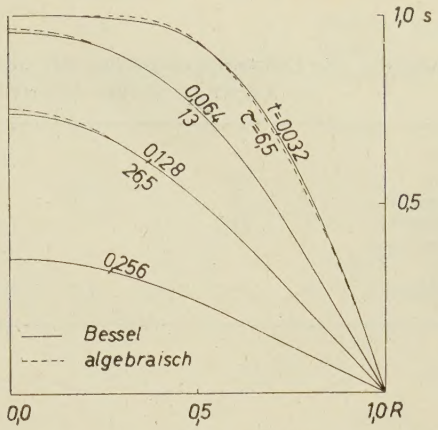


Abb. 6 Konzentrationsfeld eines Zylinders konstanter Anfangskonzentration (s = 1), der in ein unendlich großes Reservoir (s = o) gestellt wird, berechnet mit Hilfe der Besselschen Funktionen nach Formel [1] und algebraisch nach Tabelle 3

$$\bar{x}^2 = 0{,}01 \text{ cm}^2.$$

Nun ist die Diffusionskonstante definitionsgemäß

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2\tau}.$$

In der Besselschen Gleichung (1) wurde t an Stelle von Dt gesetzt, das heißt es wurde D = 1 angenommen. Daher ist

$$D = \frac{1}{t}$$

und andererseits

$$D = \frac{0{,}01}{2\tau}. \qquad [15]$$

Daraus folgt $t = 200\,\tau$.

3. Allgemeine Formulierung.

Der Zylindersektor mit dem Radius R soll in g Räume (Kreisringzylinder) geteilt gedacht werden, so daß die radialen Abschnitte der einzelnen Räume gleich R/g werden.

Es wird angenommen, daß die Konzentration innerhalb jedes einzelnen Raumes überall gleich sei.

Der n-te Raum hat ein 2n-1 mal größeres Volumen als der zentrale.

Der ganze Sektor hat ein

$$\sum_{1}^{g} (2n - 1) = g^2 \qquad [16]$$

mal größeres Volumen als der zentrale.

Herrscht im ganzen Zylinder konstante Konzentration, so gilt das für das Volumen Behauptete auch für die Masse.

Die von einem Raum ausgehenden Diffusionsströme in zentraler und peripherer

Tabelle 3

Berechnung des Diffusionsvorganges, der sich einstellt, wenn ein Zylinder konstanter Konzentration in ein unendlich großes Reservoir der Konzentration s = 0 eingestellt wird

Raum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Reserv.	Summe
Masse	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	0	
Volumen	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	unendl.	
peripherer Strömungsteiler	1	2/3	3/5	4/7	5/9	6/11	7/13	8/15	9/17	10/19		
zentraler	0	1/3	2/5	3/7	4/9	5/11	6/13	7/15	8/17	9/19		

Zeit												
τ = 0	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	0	100
										9,0000		
										0,0000		
= 1	1	3	5	7	9	11	13	15	17	9,0000	10,0000	100
									4,2632			
									8,0000		4,73684	
= 2	1	3	5	7	9	11	13	15	12,2632		14,73684	100
								5,7709				
								7,0000		6,4923	4,7368	
= 3	1	3	5	7	9	11	13	12,7709		6,4923	19,4736	100
							6,0000		6,8111			
							5,9598		3,0752		3,4170	
= 4	1	3	5	7	9	11	11,9598		9,8863		22,8906	100
						5,0000		6,4399				
						5,5199		4,6524		5,2399	3,4170	
= 5	1	3	5	7	9	10,5199		11,0923		5,2399	26,3076	100
					4,0000		5,7381		5,9159			
					4,7819		5,1764		2,4792		2,7547	
= 6	1	3	5	7	8,7819		10,9145		8,3951		29,0623	100
				3,0000		4,8788		5,8770				
				3,9031		5,0375		3,9506		4,4445	2,7547	
= 7	1	3	5	6,9031		9,9163		9,8276		4,4445	31,8170	99,9991
			2,0000		3,9446		5,4089		5,2414			
			2,9585		4,5074		4,5862		2,1053		2,3392	
= 8	1	3	4,9585		8,4520		9,9951		7,3467		34,1562	99,9996
		1,0000		2,9751		4,6956		5,3820				
		1,9834		3,7564		4,6131		3,4573		3,8894	2,3392	
= 9	1	2,9834		6,7315		9,3087		8,8393		3,8894	36,4954	99,9999
			1,9889		3,8466		5,0775		4,7143			
	0,9945		2,8849		4,2312		4,1250		1,8423		2,0471	
= 10	0,9945		4,8738		8,0778		9,2025		6,5566		38,5425	100,0000
		0,9945		2,9243		4,4877		4,9552				
		1,9495		3,5901		4,2473		3,0855		3,4711	2,0476	
= 11		2,9440		6,5144		8,7350		8,0407		3,4711	40,5896	100,0000
			1,9627		3,7225		4,7645		4,2884			
	0,9813		2,7919		3,9704		3,7523		1,6442		1,8269	
= 12	0,9813		4,7546		7,6929		8,5168		5,9326		42,4165	99,9999
		0,9813		2,8528		4,2738		4,5860				
		1,9018		3,4191		3,9308		2,7918		3,1408	1,8269	
= 13		2,8831		6,2719		8,2046		7,3778		3,1408	44,2434	99,9998
			1,9220		3,5840		4,4752		3,9348			
	0,9613		2,6880		3,7294		3,4430		1,4878		1,6531	
= 14	0,9613		4,6100		7,3134		7,9182		5,4226		45,8965	100,0000
		0,9613		2,7660		4,0630		4,2636				
		1,8440		3,2503		3,6545		2,5516		2,8706	1,6530	
= 15		2,8053		6,0163		7,7175		6,8152		2,8806	47,5495	99,9999
			1,8702		3,4379		4,2095		3,6348			
	0,9351		2,5784		3,5079		3,1804		1,3598		1,5108	
= 16	0,9351		4,4486		6,9458		7,3899		4,9946		49,0603	99,9992

Raum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Reserv.	Summe
Volumen	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	unendl.	
Zeit												
$\tau = 16$	0,9351		4,4486		6,9458		7,3899		4,9946		49,0603	99,9992
		0,9351		2,6691		3,8588		3,9792				
		1,7794		3,0870		3,4107		2,3504		2,6443	1,5109	
= 17		2,7145		5,7561		7,2695		6,3296		2,6443	50,5712	99,9992
			1,8097		3,2892		3,9652		3,3758			
	0,9049		2,4669		3,3043		2,9539		1,2525		1,3918	
= 18	0,9049		4,2766		6,5935		6,9191		4,6283		51,9630	99,9994
		0,9049		2,5660		3,6631		3,7257				
		1,7107		2,9305		3,1935		2,1780		2,4503	1,3918	
= 19		2,6156		5,4965		6,8566		5,9037		2,4503	53,3548	99,9998
			1,7444		3,1409		3,7400		3,1486			
	0,8722		2,3557		3,1166		2,7550		1,1607		1,2896	
= 20	0,8722		4,1001		6,2575		6,4950		4,3093		54,6444	100,0012
		1,6400		2,7811		2,9976		2,0279				
		0,8722		2,4600		3,4763		3,4973		2,2814	1,2896	
= 21		2,5122		5,2411		6,4739		5,5252		2,2814	55,9340	100,0019
			2,2461		2,9426		2,5784		1,0806			
	0,8373		1,6748		2,9949		3,5312		2,9467		1,2007	
= 22	0,8373		3,9209		5,9375		6,1096		4,0273		57,1347	100,0011
		1,5683		2,6388		2,8198		1,8951				
		0,8373		2,3525		3,2986		3,2897		2,1321	1,2007	
= 23		2,4056		4,9913		6,1184		5,1848		2,1321	58,3354	100,0002
			2,1391		2,7811		2,4195		1,0099			
	0,8018		1,6037		2,8521		3,3373		2,7652		1,1221	
= 24	0,8018		3,7428		5,6332		5,7568		3,7751		59,4575	99,9992
		1,4971		2,5036		2,6570		1,7765				
		0,8018		2,2457		3,1296		3,0998		1,9986	1,1221	
= 25		2,2989		4,7493		5,7866		4,8767		1,9986	60,5796	99,9993
			2,0354		2,6303		2,2758		0,9466			
	0,7663		1,5326		2,7139		3,1563		2,6009		1,0519	
= 26	0,7663		3,5680		5,3442		5,4321		3,5475		61,6315	99,9997
		1,4272		2,3752		2,5071		1,6694				
		0,7663		2,1408		2,9690		2,9250		1,8781	1,0519	
= 27		2,1935		4,5160		5,4761		4,5944		1,8781	62,6834	99,9996
			1,9354		2,4891		2,1440		0,8896			
	0,7312		1,4623		2,5806		2,9870		2,4503		0,9885	
= 28	0,7312		3,3977		5,0697		5,1310		3,3399		63,6719	99,9995
		1,3591		2,2532		2,3682		1,5717				
		0,7312		2,0386		2,8165		2,7629		1,7682	0,9885	
= 29		2,0903		4,2918		5,1847		4,3346		1,7682	64,6604	99,9995
			1,8393		2,3567		2,0228		0,8376			
	0,6968		1,3936		2,4525		2,8280		2,3118		0,9306	
= 30	0,6968		3,2329		4,8092		4,8508		3,1494		65,5910	99,9997
		1,2932		2,1374		2,2388		1,4821				
		0,6968		1,9398		2,6718		2,6120		1,6673	0,9306	
= 31		1,9900		4,0772		4,9106		4,0941		1,6673	66,5216	99,9999
			1,7474		2,2321		1,9106		0,7898			
	0,6633		1,3267		2,3298		2,6785		2,1835		0,8775	
= 32	0,6633		3,0741		4,5619		4,5881		2,9733		67,3991	99,9990

Richtung verhalten sich wie die Querschnitte, die den Strömen zur Verfügung stehen. Demnach ist der vom n-ten Raum ausgehende periphere Strömungsteiler

$$p_n = \frac{n}{2n-1} \qquad [17]$$

und der zentrale

$$z_n = \frac{n-1}{2n-1}. \qquad [18]$$

Die Art der Berechnung bringt es mit sich, daß mit Massen und nicht mit Konzentrationen gerechnet wird, während bisher die Berechnung der Konzentrationen das primäre war.

Aus dem n-ten Raum, enthaltend die Masse μ_n, befördert der Diffusionsstrom in die benachbarten Räume die Massen

$$\mu_p = \mu_n \cdot p \qquad [19]$$

in peripherer Richtung,

$$\mu_z = \mu_n \cdot z \qquad [20]$$

in zentraler Richtung.

Bei den meisten Aufgaben tritt entweder am Anfang oder am Ende des Diffusionsvorganges der Zustand ein, daß die Konzentration im ganzen Zylinder konstant wird, $s = s_0$. Dann ist es am zweckmäßigsten, alle Konzentrationen auf diese Einheit zu beziehen. Im ausgeglichenen Zustand ist die Masse im n-ten Raum dann

$$m_n = s_0 \frac{2n+1}{g^2}. \qquad [21]$$

Einer berechneten Masse μ_n entspricht dann die Konzentration, gemessen in Einheiten von s_0

$$s = s_0 \frac{\mu_n}{m_n} = \mu_n \cdot \frac{g^2}{(2n+1)} \qquad [22]$$

Wird ein Zylinder der Anfangskonzentration s_0 in ein unendlich großes Reservoir mit der Konzentration $s = 0$ gestellt, so verläßt den peripheren Raum ein Strom in peripherer Richtung, doch führt kein radial gerichteter Strömungsteiler Masse zu. Aus dem peripheren Raum ($n = g$) strömt die Masse

$$\mu_g = m_g \cdot \frac{n}{2n-1} \qquad [23]$$

in das Reservoir. Dieser Diffusionsvorgang wurde im Eingang der vorliegenden Arbeit ausführlich behandelt.

4. Der Zylinder wird in ein Reservoir endlicher Größe eingestellt.

Wenn wir das letzte Beispiel allgemeiner fassen und den Zylinder der Konzentration s_0 in ein Reservoir von endlicher Größe stellen, so kann der daraufhin einsetzende Diffusionsvorgang mit den bisherigen Mitteln nicht mehr berechnet werden. In diesem Fall schafft die Rückdiffusion an der Mantelfläche stets neue Randbedingungen, deren Rückwirkung sich mathematisch nicht verfolgen läßt.

Mit der neuen Methode ist die Berechnung aber sehr einfach.

Die Abb. 7 zeigt das Schema dieses Diffusionsproblems. Auch hier muß, wie in der Abb. angedeutet, zum ständigen Konzentrationsausgleich innerhalb des Reservoirs gerührt werden, denn die Verteilung muß durch Konvektion erfolgen.

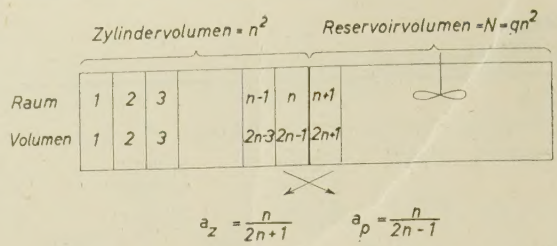


Abb. 7 Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge in einem Zylinder, der in ein Reservoir von endlicher Größe eingestellt wird

Die wesentliche Frage ist nun, wie die Rückdiffusion aus dem Reservoir 2-facher Größe in den Zylinder mathematisch auszudrücken ist, mit anderen Worten, welchen Strömungsteiler wir hierfür einzusetzen haben.

Bei gleicher Diffusionskonstante der diffundierenden Substanz im Wasser und im Zylinder kann während der Zeiteinheit nur jene Substanz in den Zylinder rückdiffundieren, die innerhalb eines zylindrischen Ringes der radialen Länge R/n enthalten ist, weil bei gleicher Diffusionskonstante D das mittlere Verschiebungsquadrat $x^2 = 2Dt$ im Zylinder und im Reservoir dasselbe ist.

Formal haben wir uns daher in dem Reservoir einen abgegrenzten Raum vorzustellen, der auf dem n-ten, also letzten, peripher gelegenen Raum folgt. Dieser trägt dann die Nummer $n+1$ und sein Volumen ist $2n+1$, siehe Abb. 7.

In diesen Raum mündet der Diffusionsstrom aus dem Zylinder und zwar wird er durch den peripheren Strömungsteiler des n-ten Raumes gespeist vom Betrag

$$p_n = \frac{n}{2n-1}. \qquad [17]$$

Vom abgegrenzt gedachten Reservoirraum führt in den angrenzenden Zylinderraum der Strömungsteiler

$$z_{n+1} = \frac{n}{2n+1}. \qquad [24]$$

Wie früher mehrfach erwähnt, ist der aus einem Raum fließende Diffusionsstrom gleich der im Raum enthaltenen Masse mal dem Strömungsteiler.

Die aus dem Zylinder in den abgegrenzt gedachten Reservoirraum eintretende Masse m bleibt nicht darin, sondern soll sich voraussetzungsgemäß sogleich durch Konvektionsströmung im ganzen Reservoir gleichmäßig verteilen, so daß die Masse im ersten, abgegrenzt gedachten Reservoirraum nur den Anteil

$$m \cdot \frac{\text{Vol. des ersten Reservoirraumes}}{\text{Vol. des Reservoirs}} = \frac{m(2n+1)}{n^2 q} \qquad [25]$$

erreicht. Damit wird der Rückdiffusionsstrom aus dem Reservoir in den Zylinder während der Zeiteinheit τ gleich

$$\frac{m(2n+1)}{n^2 q} \cdot \frac{n}{(2n+1)} = \frac{m}{nq}, \qquad [26]$$

während der Anteil

$$\frac{1-m}{nq} \qquad [27]$$

im Reservoir verbleibt.

Damit sind die Strömungsteiler festgelegt und die weitere Berechnung erfolgt nach den früher geschilderten Prinzipien. Die Figur zeigt das Resultat der Berechnung für den Fall $q = 2$.

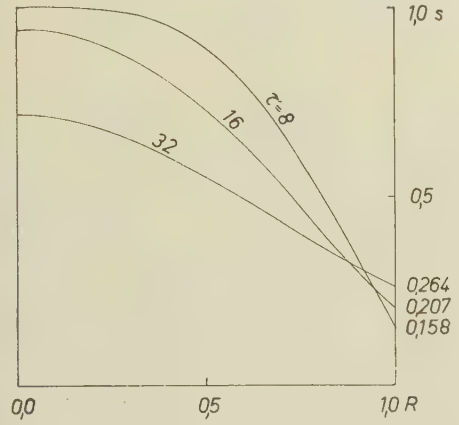


Abb. 8 Konzentrationsfeld in einem Zylinder konstanter Anfangskonzentration s = 1, der in ein doppelt so großes Reservoir mit der Anfangskonzentration s = 0 gestellt wird. Siehe auch Abb. 13

5. Aufbau eines hydrodynamischen Modells zur selbsttätigen Wiedergabe der zylindrischen Diffusion bei beliebigen Randbedingungen

Der geschilderte Formalismus einer gedachten Raumaufteilung eines Zylindersektors führt zur Konstruktion eines hydrodynamischen Diffusionsmodells nach folgendem Prinzip:

Die gedachten 10 Räume des Zylindersektors, deren Inhalte wie die ungeraden Zahlen wachsen, werden durch 10 senkrecht stehende Röhren dargestellt, deren Querschnitte ebenfalls wie die ungeraden Zahlen zunehmen. Die Begrenzungsflächen, durch die sich die Diffusionsströme ergießen können, werden durch eine steigende Anzahl parallel geschalteter, gleichartiger Kapillaren dargestellt.

Nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz ist das in der Zeit t durch eine Kapillare fließende Flüssigkeitsvolumen v

$$\frac{v}{t} = K \cdot \Delta p$$

durch den hydrostatischen Druck Δ p, also durch die Niveauhöhe in dem Steigrohr gegeben[8]).

Die in das benachbarte Steigrohr strömende Flüssigkeitsmenge ist gleich der Niveaudifferenz mal der Anzahl der verbindenden Kapillaren.

Dieser Strömungsvorgang findet sein Analogon in dem früher aufgestellten Satz, nach welchem der Diffusionsstrom gleich ist der im Raum vorhandenen Masse mal dem Strömungsteiler.

Die Anordnung des Modells bei Aufteilung des Zylindersektors in 10 Abschnitte ist im Prinzip aus Abb. 9 ersichtlich, die Ausführung zeigen die Abb. 16—20.

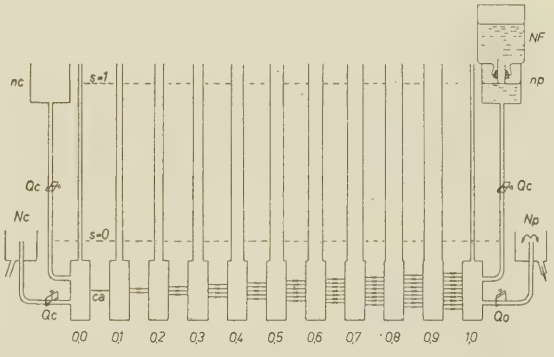


Abb. 9 Schema eines hydrodynamischen Modells

In Abb. 9 sieht man 10 Röhren (0,0—0,9), deren Querschnitte wie die ungeraden Zahlen wachsen. Praktisch nimmt man etwas größere Röhren und verkleinert durch eingehängte Glasstäbe den wirksamen Querschnitt auf das berechnete Maß.

Im 11. Rohr werden die Randbedingungen am Zylindermantel (r = 1,0) eingestellt. Jede schematisch aufgezeichnete Röhre von 0,1 — 0,9 ist in Wirklichkeit in zwei Röhren aufgeteilt, in ein Schaurohr, das auf der Diagrammtafel von außen sichtbar ist und in ein Steigrohr, das im Innern des Kastens eingeschlossen ist. Alle Schaurohre sind nahezu gleich groß, der zunehmende Querschnitt wird von den Steigröhren aufgenommen. Schauröhren und Steigröhren sind durch große Querschnitte, also praktisch widerstandslos, verbunden und bilden ein Paar kommunizierender Röhren. Die Auf-

[8]) Die Konstante $k = \frac{\pi r^4}{8\eta l}$ enthält r und l, die von der Form der Kapillare abhängen und η, das von der benutzten Flüssigkeit und der Temperatur abhängt.

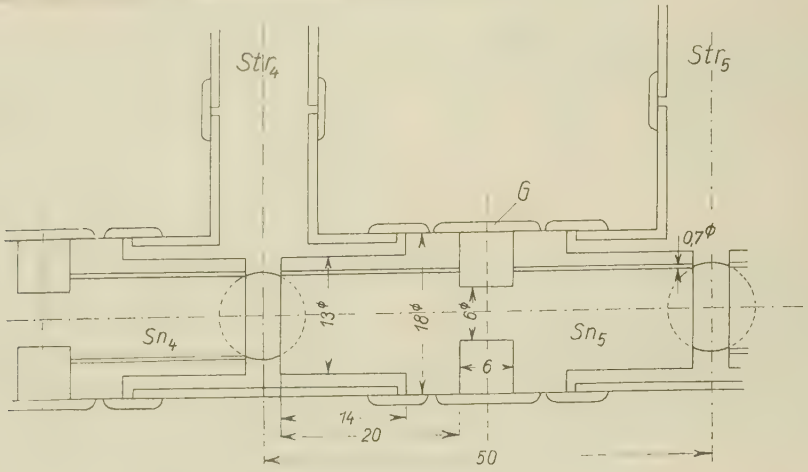


Abb. 10 Die 5 in Zinn (Sn) gebohrten Kapillaren (ca) verbinden das Steigrohr in Position 4 mit dem in Position 5 (Str). Die Schauröhren liegen vor der Kastenwand (W). Gummiringe (G) stellen die Verbindung zwischen Glas (Gl) und den Zinnkörpern her

teilung in die zwei Röhrenarten geschieht, um die Ablesbarkeit der Niveauhöhen auf der Diagrammtafel übersichtlicher zu gestalten, da die Schauröhren gleichen Durchmesser haben. Die Querschnittsummen der beiden Röhren nehmen wie die ungeraden Zahlen zu.

Der Abstand der Röhren ist 50 mm, die nutzbare Niveaudifferenz 200 mm, so daß die Diagrammtafeln das Format 500 × 200 Millimeter haben.

Die Kapillaren sind nach Abb. 10 in Zinn gebohrt. Es wurden aus chemisch reinem granuliertem Zinn Zylinder gegossen, die zu 46 mm langen, mit einer 6 mm langen Nut versehenen Stücken abgedreht wurden. Als Kapillaren wirken zwei 0,7 mm weite Bohrungen von je 20 mm Länge. Die Unterteilung der Kapillaren erfolgte aus dem Grunde, weil sich zwei kurze Bohrungen exakter herstellen lassen als eine lange. Die Abdichtung der Nut und die Verbindung der Zinnkörper mit den Glasröhren erfolgte durch Gummiringe.

Auf die Entfettung aller Bestandteile wurde Wert gelegt, da anderenfalls auf den Röhrenwänden bei sinkendem Niveau Tropfen adhärieren würden. Die Zinnzylinder wurden im Soxlethapparat mit Methylenchlorid entfettet, die Gummiringe und die Glasröhren wurden mit Seifenlösung unter Zusatz von etwas Soda gekocht. Um fettfrei arbeiten zu können, wurde von Glashähnen abgesehen und Schraubenquetschhähne verwendet. Damit sich die Kapillaren nicht durch Luftblasen verstopfen können, wurde das zur Füllung verwendete destillierte Wasser vorher gründlich ausgekocht.

Das Rohr in Position $r = 1{,}0$ (Abb. 9) stellt die Mantelfläche dar. Zur Einstellung bestimmter Randwertbedingungen dienen die Niveauflaschen NF, durch die eine Niveauhöhe in $r = 0{,}0$ oder $r = 1{,}0$ aufrecht erhalten werden kann.

In Abb. 9 ist das Diffusionsproblem modellmäßig dargestellt, das in dieser Arbeit als erstes Beispiel behandelt wurde (Einstellen eines Zylinders konstanter Anfangskonzentration in ein unendlich großes Reservoir). Der Zulauf aus der Niveauflasche NF ist durch den peripheren Quetschhahn Qp abgesperrt, der geöffnete periphere Quetschhahn für das Nullniveau Qp_0 stellt mittels des Überlaufes in $r = 1{,}0$ dauernd die Bedingung $s = 0$ her. Am zentralen Ende sind die entsprechenden Quetschhähne Qc und Qc_0 geschlossen.

Mit Wasserfüllung werden bei 11° die berechneten Kurven (siehe Abb. 11 und 12)

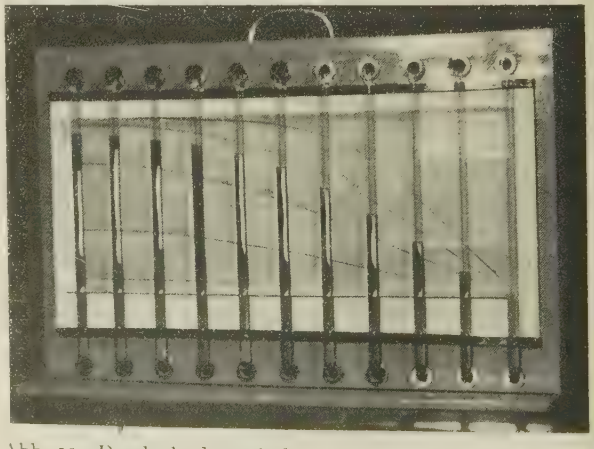


Abb. 11 Das hydrodynamische Modell in Tätigkeit. Auf der Tafel sind die mit Besselschen Funktionen berechneten Kurven der Abb. 2 aufgezeichnet

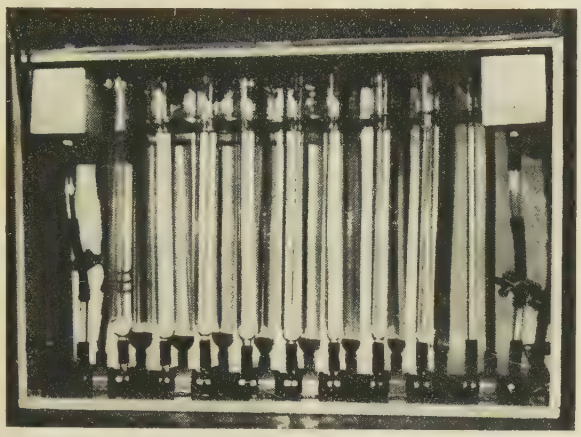


Abb. 12 Innenansicht des Modells

$t = 0{,}016$	nach	50 sek. erreicht
0,032		100
0,064		200
0,128		395
0,256		790

Wegen der Relation $200\,t = \tau$ berechnet sich für τ eine Zeit von 15,6 sek. τ ist das einem Schritt in der algebraischen Berechnung entsprechende Zeitintervall.

Soll die Diffusion für den Fall untersucht werden, daß der Zylinder in ein Reservoir q-facher Größe gestellt wird, so wird an Stelle des Überlaufes ein Gefäß angeschaltet, dessen Querschnitt q-fach so groß ist als die Querschnittsumme aller Röhren in Position 0,0 — 0,9.

Der modellmäßig festgestellte Diffusionsablauf für $q = 2$ (Abb. 13) entspricht genau dem nach der Methode der Strömungsteiler berechneten Verlauf.

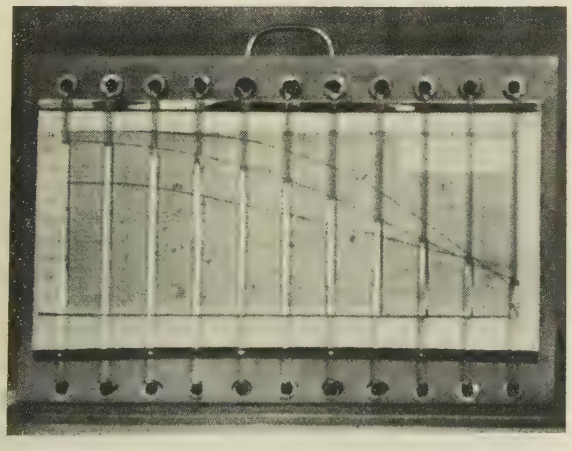


Abb. 13 desgl., Zustand 250 sek. nach Beginn, $\tau = 16$

Die Kurve

$\tau =$	8	wurde in 125 sek.	erreicht; ber. 125 sek.
	16	247	250
	32	498	500

bei Wasserfüllung und 11°. Die berechneten Werte gelten für das Umrechnungsverhältnis $200\,t = \tau$ und das vorhin gemessene Umrechnungsverhältnis $0{,}032\,t = 100$ sek.

In analoger Weise kann die Integration der der zylindrischen Diffusion zu Grunde liegenden Differentialgleichung auch unter anderen wählbaren Randbedingungen modellmäßig gelöst werden. In Abb. 13—17 ist der Fall

$$q = \frac{\text{Vol. des Reservoirs}}{\text{Vol. des Zylinders}} = \frac{0{,}5}{1} = {}^1/_2$$

dargestellt.

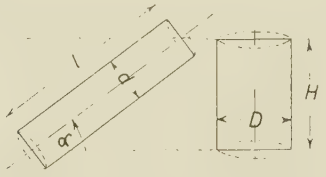


Abb. 14

Das das Reservoir darstellende Gefäß soll den q-fachen Querschnitt der Querschnittsumme S aller im Modell vorhandenen Röhren besitzen

$$q\,S = \frac{D^2}{4}\,\pi\,.$$

Durch Schiefstellen eines Rohres kann nach

$$\sin\alpha = \frac{d^2\,\pi}{q\,S}$$

jeder beliebige größere Querschnitt eingestellt werden.

Da die Summe aller wirksamen Rohrquerschnitte $S = 34{,}3$ ccm² beträgt, mußte der Querschnitt des Reservoirs durch 17,15 cm² dargestellt werden. Dies wurde so erreicht, daß ein Glasrohr von 9,38 cm² Querschnitt schief gestellt wurde und zwar bildete die Achse mit der Horizontalen einen Winkel von $\alpha = 33^0\,15'$

$$\sin\alpha = \frac{9{,}38}{17.15} = 0{,}547\,; \qquad \alpha = 33^0\,15'\,.$$

Auch bei diesem Versuch war die Wassertemperatur 11°.

Die Auswertung der Photographien zeigt Abb. 15. Es muß bemerkt werden, daß sich ein derartiger Vorgang mit einer veränderlichen Randbedingung der Konzentration bisher rechnerisch nicht verfolgen ließ.

6. Einige Anwendungsbeispiele

1. Ein Cu-draht von 0,6 mm ϕ wird in einem Ni-block 5 Tage auf 1025° erhitzt.

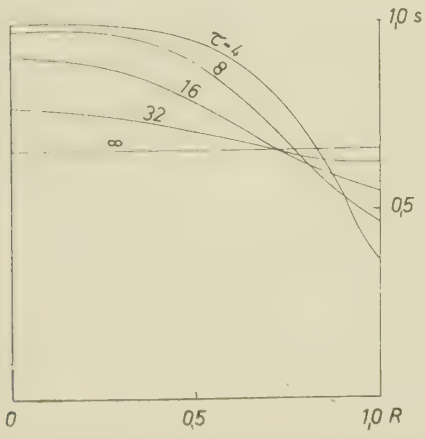


Abb. 15 Konzentrationsfeld in einem Zylinder konstanter Anfangskonzentration, der in ein halb so großes, leeres Reservoir gestellt wird, modellmäßig erforscht

Wie ist die Zusammensetzung im Draht im Abstand von 0,12 mm von der Oberfläche? Die Diffusionskonstante von Cu in Ni, $D = 0{,}82 \cdot 10^{-5}$ cm²/d ist bekannt und ungefähr gleichgroß ist auch die von Ni in Cu. Lösung: Man bildet zunächst

$$\frac{Dt}{R^2} \quad \frac{0{,}82 \cdot 10^{-5} \cdot 5}{0{,}03^2} \quad 0{,}0455$$

und der 200 mal größere Wert gibt $\tau = 9{,}1$, für den gesuchten Punkt ist

$$\frac{r}{R} = \frac{0{,}030 - 0{,}012}{0{,}030} = 0{,}6\,.$$

a) mit dem nach Besselschen Funktionen oder der algebraischen Berechnung gezeichneten Diagramm Abb. 2. Es sind die Kurven für t = 0,032 und 0,064 eingezeichnet. Die Kurve für 0,0455 läßt sich nur ungefähr interpolieren, im Abstand 0,6 R mag s = 0,80 sein. An der Drahtoberfläche herrscht, wie die nebenstehende Skizze zeigt, die konstante Konzentration 50 At. % Cu und 50 At. % Ni. Einer Cu-konzentration s = 0,80 entspricht $50 = 100 \cdot 0{,}80/2 =$ 90 At. % Cu und 10 At. % Ni.

b) algebraisch. In Tabelle 1 finden wir für r/R = 0,6 mit der darüber stehenden Massezahl 13 einen für $\tau = 9{,}1$ genau zu interpolierenden Wert von 9,77, daher ist

$$s = \frac{9{,}77}{13} \quad 0{,}752.$$

At.% Cu $= 50 + 100 \cdot \frac{0{,}752}{2} = 87{,}6$ und 12,4 At. % Ni.

c) mit dem Modell. Bei dem auf Seite 10 beschriebenen Versuch hat man nach

$$15{,}6 \cdot \tau = 15{,}6 \cdot \frac{Dt}{R^2} \cdot 200 \quad 142\,\text{sek.}$$

eine Momentaufnahme zu machen, die das im Draht herrschende Konzentrationsfeld wiedergibt. Im Schaurohr 0,6 ist die Niveauhöhe nach 142 sek. 150 mm, entsprechend

$$s = \frac{150}{200} \quad 0{,}750.$$

At.% Cu $= 50 + 100 \cdot \frac{0{,}750}{2} = 87{,}5$ und 12,5 At. % Ni.

2. In 0,1 norm. KCl-Lösung werden etwa 3% Gelatine gelöst. Daraus wird ein Zylinder von 3 cm ϕ und 5 cm Höhe gegossen, der mit einer Glasplatte bedeckt in Wasser eingestellt wird. Durchperlen von Luft sorgt für Durchmischung.

Wie bestimmt man die Diffusionskonstante?

Wir wählen q = 2 (siehe S. 11).

Zylindervolumen = 35,4 ccm, doppeltes Wasservolumen = 70,8 ccm.

Nach 3 Stunden langer Diffusion (=0,125 d) ist die Lösung 0,0208 norm., also ist 0,416 der KCl-Menge im Reservoir.

Algebraisch: Nach Tabelle 4 gibt dies $\tau = 16{,}3$

oder $$t = \frac{16{,}3}{200} = 0{,}0815\,,$$

$$D = \frac{R^2 t}{d} = \frac{2{,}25 \cdot 0{,}0815}{0{,}125} = 1{,}47\,\text{cm}^2/d.$$

Modellmäßig: Versuch nach Seite 11. Man sieht zu, wann das Niveau im Reservoirgefäß auf 0,208 s = 41,6 mm steigt. Dies ist nach 252 sek. der Fall, entsprechend $16{,}3\,\tau$, weitere Rechnung wie oben.

7. Diffusion bei zentral und peripher konstanter Konzentration.

Als nächstes soll der stationäre Zustand untersucht werden, der sich einstellt, wenn die Konzentrationen im Zylinder zentral und peripher konstant gehalten werden.

Ein solcher Zustand tritt ein, wenn ein zylindrischer Diffusionsraum in einem unendlichen Reservoir steht und zentral von einer diffundierenden Flüssigkeit durchströmt wird.

Auch wird sich in einem Zylinder, der axial durch einen Glühdraht geheizt wird, nach genügend langer Zeit ein gleichartiges Temperaturgefälle einstellen.

Im stationären Zustand muß

$$\frac{\delta s}{\delta t} = D\left(\frac{\delta^2 s}{\delta r^2} + \frac{1}{r}\frac{\delta s}{\delta r}\right) = 0 \qquad [28]$$

sein. Der Diffusionskoeffizient D ist immer eine positive Größe, also muß weiter gelten

$$\frac{\delta^2 s}{\delta r^2} + \frac{1}{r}\frac{\delta s}{\delta r} = 0 .$$

Für die Erreichung des stationären Zustandes kommt es also auf den Diffusionskoeffizient gar nicht an, ein sehr begreifliches Resultat, da sich bei schwer oder leicht diffundierenden Stoffen der gleiche Endzustand einstellen muß.

Führen wir den Gradient

$$\frac{\delta s}{\delta r} = \text{grad } s \qquad [29]$$

ein, so können wir schreiben

$$\frac{\delta \,\text{grad}\, s}{\delta r} + \frac{1}{r}\,\text{grad}\, s = 0, \qquad [30]$$

$$\frac{\delta \,\text{grad}\, s}{\text{grad}\, s} + \frac{\delta r}{r} = 0 , \qquad [31]$$

$$s = K \cdot ln\, r + K_1 . \qquad [32]$$

Soll trotz des Abströmens diffundierender Masse im axialen Punkt eine konstante Konzentration aufrecht erhalten werden, so muß dieser Punkt ein Quellpunkt sein. Beschränkt man sich auf den mittleren Bereich von r, so erhält man nach

$$s_2 - s_1 = K \cdot ln \frac{r_2}{r_1} , \qquad [33]$$

wie Spalte 3 der Tabelle 4 zeigt, eine genügende Übereinstimmung mit dem hydrodynamischen Versuch.

Im Versuch wurde durch die Niveauflasche NF (Abb. 9) bei geöffnetem Quetschhahn Qc und geschlossenem Qp im Rohr 0,0 das konstante Niveau s = 1 aufrecht erhalten, während zentral Qc_0 geschlossen und peripher Qp_0 geöffnet blieb, wodurch sich im Rohr 1,0 dauernd das Niveau s = 0 einstellte. Nach etwa 12 Minuten hatte sich der in Abb. 16 photographierte Zustand eingestellt.

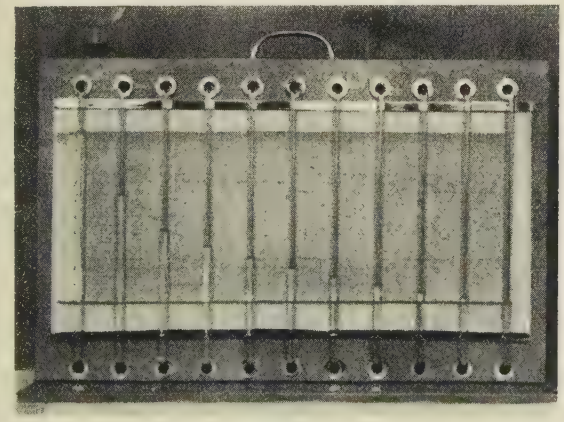


Abb. 16 Stationärer Zustand bei axialem Niveau s = 1 und peripherem Niveau s = 0

Die abgelesenen Niveauhöhen $s_{gef.}$ sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 4

zentral $s = 1$ peripher $s = 0$			zentral $s = 0$ peripher $s = 1$	
$\frac{r}{R}$	$s_{gef.}$ [1]	$s_{ber.}$	$s_{gef.}$ [2]	$1 - s_{gef.}$
0,0	1,000		0,000	1,000
1	0,635		370	0,630
2	430	0,428	585	415
3	330	343	680	320
4	265	262	750	250
5	210	208	800	200
6	155	159	860	140
7	105		900	100
8	065		935	065
9	035		965	035
1,0	003		1,000	0,000

Die unter $s_{ber.}$ angeführten Werte wurden nach der Gleichung

$$s_{ber.} = 0{,}042 - 0{,}240 \cdot ln\, r$$
$$= 0{,}042 - 0{,}554 \cdot \log r$$

berechnet.

Auch der umgekehrte Fall wurde untersucht, wobei diesmal die Konzentration s = 0 zentral und s = 1 peripher aufrecht erhalten wurde. Die beobachteten Niveaus sind in der vierten Spalte der Tabelle 4 angeführt und aus der Kurve B in Abb. 17 ersichtlich. Die beiden Kurven liegen symmetrisch zur Ordinate s = 0,5 und die Werte der fünften Spalte sind mit denen der zweiten innerhalb der Fehlergrenzen identisch.

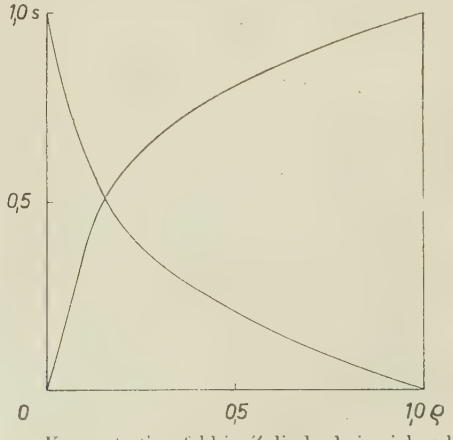


Abb. 17 Konzentrationsfeld im Zylinder bei axial und peripher konstant gehaltener Konzentration. Diagramm nach Abb. 16 und Tab. 4

[1]) Kurve A in Abb. 17
[2]) Kurve B in Abb. 17

8. Über die Diffusion zylindrischer Mantelschichten konstanter Konzentration.

In der Metallurgie verfolgt man das Ziel, Werkstücke herzustellen, deren Kern gute mechanische Eigenschaften und deren Oberfläche große Härte und Korrosionsfestigkeit besitzt.

Man erhitzt zu diesem Zweck das Werkstück in einem Einsatzmittel, das durch Diffusion die gewünschten Stoffe an das Werkstück abgibt.

Allen derartigen Verfahren ist es gemeinsam, daß der durch das Einsatzmittel abgegebene Stoff B in das Metall des Werkstückes A eindiffundiert.

Die Diffusion einer aufsitzenden Schicht konstanter Zusammensetzung soll nun weiter untersucht werden.

Ein gleichartiger Vorgang stellt sich auch ein, wenn ein auf einem Draht elektrolytisch niedergeschlagenes Metall bei höherer Temperatur in das Innere des Drahtes diffundiert.

Für derartige Diffusionsvorgänge liegen beim zylindrischen Fall keine rechnerischen Lösungen vor, jedoch kann dieser Vorgang leicht und anschaulich im hydrodynamischen Modell verfolgt werden.

Die Anfangsbedingung wird modellmäßig durch ein oder mehrere gefüllte periphere Steigröhren dargestellt. An dem Abströmen des Rohrinhaltes in das zentrale Rohrsystem kann man den Diffusionsvorgang ablaufen sehen. Besteht das Modell aus 10 Steigröhren, so können Schichten konstanter Zusammensetzung von 1/10, 2/10.. Radiuslänge modellmäßig dargestellt werden.

Die beiden Diagramme (Abb. 18 u. 19) zeigen Fälle, bei denen die Randschichten konstanter Zusammensetzung von 0,9—1,0 R, im zweiten Fall von 0,8—1,0 R reichen, also 1/10 und 2/10 des Radius ausmachen.

Der Endzustand des vollkommenen Ausgleichs erklärt sich aus der Abb. 4. Danach umfaßt der peripher gelegene Diffusionsraum von 0,9—1,0 R 19/100 des Zylinders. Bei gleichmäßiger Verteilung gibt das nach Ausgleich überall das 0,19-fache der Anfangskonzentration. Diese Anfangskonzentration ist durch eine 200 mm hohe Flüssigkeitsschicht im peripher gelegenen

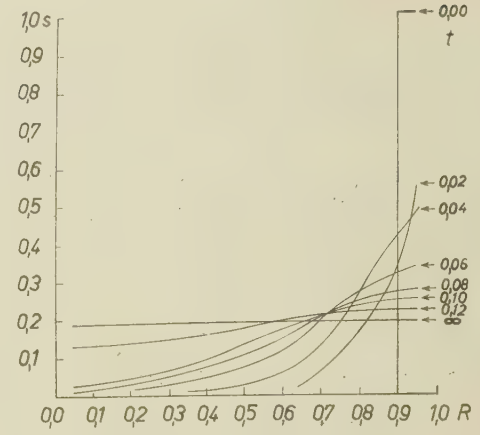


Abb. 18 Diffusion einer Mantelschichte, deren anfängliche Dicke $^1/_{10}$ des Zylinderradius beträgt

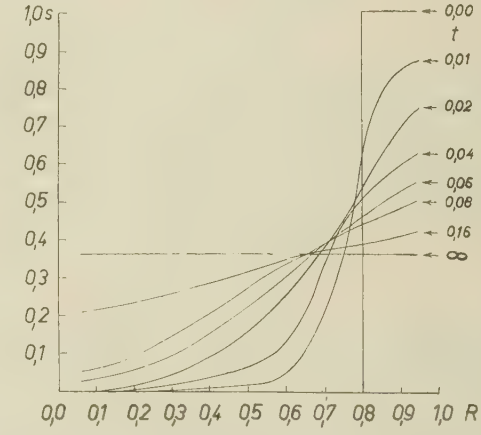


Abb. 19 Diffusion einer Mantelschichte, deren anfängliche Dicke $^2/_{10}$ des Zylinderradius beträgt

Rohr dargestellt und demgemäß ist im Endzustand die Niveauhöhe in allen Röhren 38 mm.

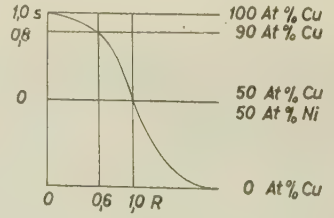


Abb. 20

Für die zweite Reihe gilt für R = 0,8—1,0 sinngemäß 17/100 + 19/100 = 36/100 und somit liegt das Endniveau in 72 mm Höhe.

Aus dem Institut Pasteur, Paris

Mechanische Eigenschaften monomolekularer Eiweißschichten*)

Von D. G. Dervichian

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1951)

Einleitung und Methodik

Mehrere Autoren haben betont, daß beim Zusammendrücken monomolekularer Schichten von Eiweiß Hysteresis vorliegt, d. h. daß die Oberflächendruck-Werte, die man für eine gegebene Fläche mißt, von der Dauer des Zusammendrückens abhängen. Weiterhin stellten diese Autoren fest, daß auf dem Rückweg, also bei Entspannung der Schicht, die Isotherme der Oberflächendrucke in Abhängigkeit vom Flächenraum deutlich unterhalb der Isotherme liegt, die man beim Zusammendrücken erhält.

Dieser Unterschied wurde dem Verlust von Substanz aus der Oberfläche durch Lösung zugeschrieben. In Versuchen von Langmuir und Waugh[1]) wurde die Menge der sich lösenden Substanz abgeschätzt, die anschließend auch wieder an die Oberfläche sollte zurückkehren können.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß einerseits tatsächlich ein Teil des Eiweißes aus der Oberfläche durch Lösung oder Nachgeben verschwindet, besonders bei höheren Drucken; daß aber andererseits die Hysteresis und der Unterschied der Kurven auf dem Hin- und Rückgang wesentlich auf einem viel interessanteren Vorgang beruhen muß: Es handelt sich hier um eine Verzögerung bei der Veränderung des Molekularzustandes während des Zusammendrückens oder Entspannens der Schicht.

Man darf nicht übersehen, auf welche Weise in den üblichen Meßverfahren die Druckisotherme der Schicht erhalten wird, nämlich punktweise, indem man den Schieber (Stempel) von Ort zu Ort verschiebt und jedesmal eine gewisse Zeit anhält, um den Gleichgewichtsdruck zu messen. Man mißt also im Stillstand und nicht während der Schieberbewegung selbst, wie es in der vorliegenden Untersuchung der Fall ist. Wir benutzten eine Apparatur mit automatischer Registrierung der Oberflächendrucke, bei der die Verschiebung des Schiebers kontinuierlich erfolgt, mit einer bestimmten, allerdings wechselbaren Geschwindigkeit. Die Verschiebung des Schwimmers (Druckmesser) unter der Einwirkung des Oberflächendrucks wird durch einen Lichtfleck photographisch registriert. Man kann so auf demselben Streifen mehrere Kurven beim Hin- und Rückgang aufnehmen. Um sie voneinander zu unterscheiden, kann man den Strahlengang rhythmisch unterbrechen, so daß eine gestrichelte oder unterbrochene Linie entsteht.

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten des Schiebers variieren zwischen 0,43 und 0,043 cm/sec. Der verwendete Trog ist besonders lang, so daß die gesamte Verschiebung des Schiebers um 79 cm 3 bis 30 Minuten in Anspruch nimmt. Zwischen diesen zeitlichen Grenzwerten sind die Isothermen, die man entweder bei Zusammendrücken oder bei Entspannung erhält, von der Dauer des Vorgangs unabhängig. Wird man deshalb behaupten, daß hier ein Widerspruch mit den von den obengenannten Autoren beobachteten Tatsachen vorliegt? Keineswegs. Denn, wie wir sehen werden, sobald man die Bewegung anhält — sowohl auf dem Hin- wie auf dem Rückweg — ändert sich der einem gegebenen Flächenraum entsprechende Druck mit der Zeit und erreicht rasch einen neuen Wert.

Es sei hier bemerkt, daß die Veränderungen des Molekularzustandes, die durch die Veränderung des Molekularflächenraums bewirkt werden, verhältnismäßig langsam sind, d. h. langsam im Vergleich zu den kleinsten Geschwindigkeiten des Zusammendrückens oder der Entspannung. Unabhängig von der Änderungs-Geschwindigkeit des Flächenraums erhält man immer dieselbe Druckkurve; anscheinend entspricht sie denselben metastabilen Zuständen.

Isothermen von über 60 Filmen wurden bei verschiedener Geschwindigkeit, verschiedenen Bedingungen und verschiedenen Aufeinanderfolgen des Zusammendrückens und der Entspannung aufgenommen. Als Eiweißkörper wurde in erster Linie dreifach umkristallisiertes Serumalbumin verwendet. Einige Schichten mit Eieralbumin (vierfach umkristallisiert) und Hämoglobin führten zu ähnlichen Ergebnissen. Die Spreitung der Eiweißkörper fand bei p_H 2, 3,1, 4,7, 7,1

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. Sept. 1951 in Köln.

[1]) Langmuir, I. and D. F. Waugh, J. Am. Chem. Soc. **42**, 2771 (1940).

und 8,5 statt. Bekanntlich verändert sich dabei die Form der Isothermen, aber die hier beschriebenen Vorgänge wurden in allen Fällen, unabhängig vom p_H und vom Eiweißkörper, beobachtet. Die titrierte wässerige Eiweißlösung läßt man aus einer fein ausgezogenen Pipette tropfenweise auf die Wasseroberfläche auffallen. Zur maximalen Spreitung hatte das Eiweiß eine Konzentration unterhalb 1:10000, war zu M/100 am isoelektrischen Punkt gepuffert und enthielt 0,5% Amylalkohol.

Ergebnisse

Abb. 1 stellt die Aufnahme von zwei Zyklen des Zusammendrückens und der Entspannung hintereinander mit derselben Eiweißschicht auf demselben lichtempfindlichen Papierstreifen dar. Die ausgezogene Linie rechts zeigt das erste Zusammendrükken bis oberhalb 30 dyn/cm Oberflächen-

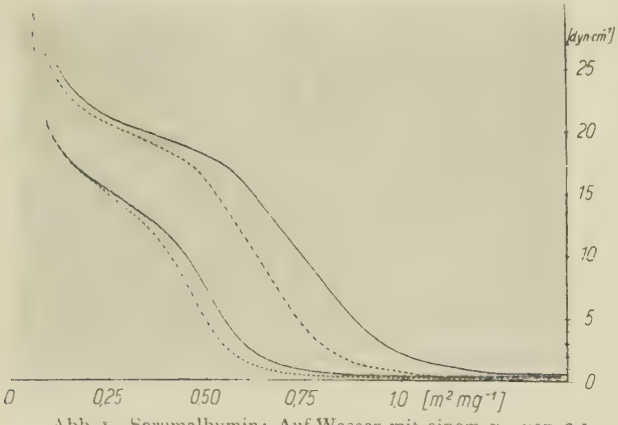


Abb. 1 Serumalbumin: Auf Wasser mit einem p_H von 3,1 gespreitet

druck. Die ausgezogene Kurve links ist die erste Entspannungskurve. Obwohl diese Entspannung bis unterhalb $^1/_2$ dyn/cm ging, stellt man beim zweiten Zusammendrücken (gestrichelte Linie rechts) fest, daß eine gewisse Substanzmenge von der Oberfläche verschwunden ist: die beiden Kurven sind gegeneinander verschoben. Diese Verschiebung macht sich auch in der zweiten Entspannungskurve (gestrichelte Linie links) bemerkbar.

Bei der Abb. 2 sind zwei Punkte zu betonen:

1. Das Zusammendrücken erfolgte nur bis zu einem Druck von ungefähr 28 dyn/cm, also einem niedrigeren als im vorhergehenden Fall, so daß weniger Lösung und Nachgeben stattfand.

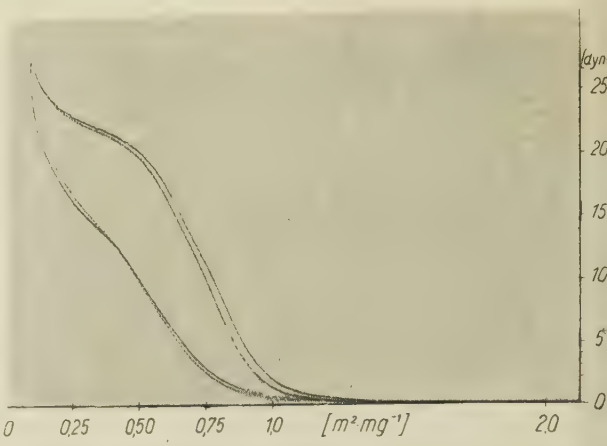


Abb. 2 Serumalbumin: Auf Wasser mit einem p_H von 4,7 gespreitet

2. Es wurde weniger Substanz auf die Oberfläche aufgebracht, so daß man auf dem Rückweg den Film viel weiter ausdehnen konnte.

Daher ist die Kurve des zweiten Komprimierens (gestrichelte Linie rechts) nur schwach gegen die der ersten Kompression (ausgezogene Linie rechts) verschoben. Die Verschiebung ist bei den Entspannungskurven ebenfalls geringer.

Allgemein ausgedrückt zeigen die Isothermen, beim Ansteigen von schwachen zu starken Drucken, nach anfänglicher Krümmung einen steileren geradlinigen Verlauf, dann einen abgerundeten Knick, von dem ab die Schicht leichter komprimierbar wird. Schließlich richtet sich die Kurve bei stärkeren Drucken wieder auf. Von dem Augenblick an, wo diese letzte Veränderung des Verlaufes erreicht wird, findet der irreversible Zusammenbruch der Schicht statt. Es handelt sich hier um eine tatsächliche Zustandsänderung: Wenn man den Stempel bis zum Ende schiebt, das ganze Eiweiß aufnimmt und wieder auf die Wasseroberfläche bringt, breitet es sich nicht wieder aus.

In Abb. 3 wurde Kompression und Entspannen in mehrfacher Aufeinanderfolge an derselben Schicht ausgeführt. Doch ist auf dem Hinweg die Kompression jeweils bis zu einem niedrigeren Druck durchgeführt. Man sieht, daß die Kurven sich auf dem Hinweg ungefähr decken und alle als Umhüllende eine allgemeine Kompressionskurve haben. Dagegen ist die Lage der Rückkehrkurven von dem Haltepunkt auf dem Hinweg abhängig. Daher ist die Entspannungsisotherme der vorangehenden Abb. 1 und 2 nur ein Glied in der Familie der Rückkehrkurven.

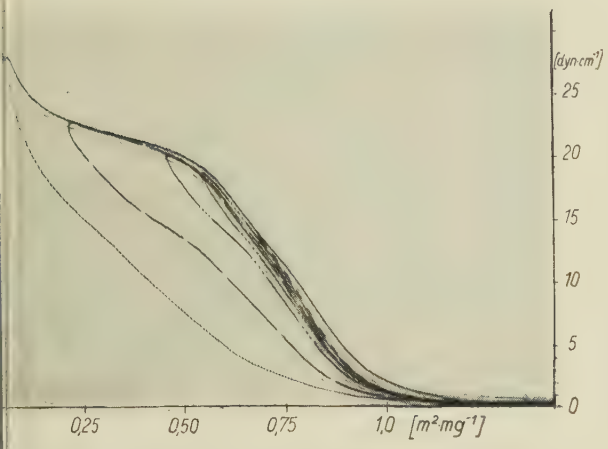


Abb. 3 Serumalbumin: Auf Wasser mit einem p_H von 4,7 gespreitet

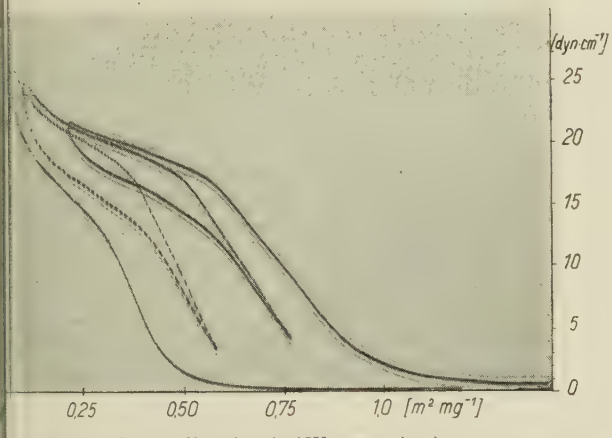


Abb. 4 Serumalbumin: Auf Wasser mit einem p_H von 3,1 gespreitet

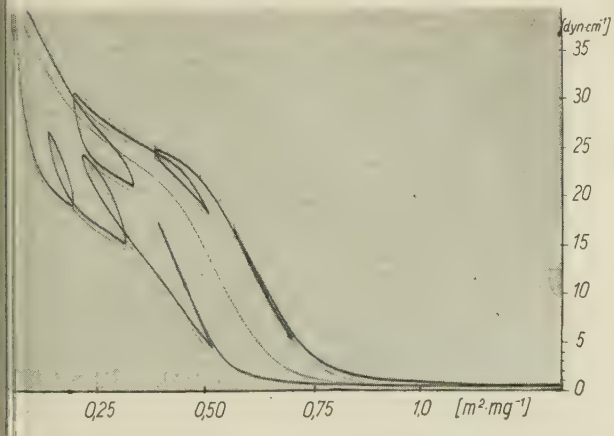


Abb. 5 Eieralbumin: Auf Wasser mit einem p_H von 2,03 gespreitet

In Abb. 4 ist man beim Zusammendrükken von einem Mal zum anderen zu immer höheren Drucken vorgegangen. Außerdem wurde bei der Rückkehr die ersten zwei Male nicht unter 2 dyn/cm entspannt, so daß die folgenden Kompressionskurven nicht mit der ursprünglichen zusammenfallen. Sie holen diese Kurve erst an dem Punkt wieder ein, an dem sie sie verlassen haben.

Im nächsten Versuch (Abb. 5) wurde die Schieberbewegung mehrfach für kurze Strecken umgekehrt und wieder aufgenommen, so daß, sowohl auf dem Hin- wie auf dem Rückweg, mehrere kleine Zyklen entstanden. Jeder Zyklus holt die Isotherme in dem Punkt ein, in dem er angefangen hat. Diese Zyklen zeigen, daß im aufsteigenden Teil, bis zum Knick, die Kompressions-Isotherme echt reversibel ist.

Das Phänomen ist noch augenfälliger, wenn man anders verfährt. In einem weiteren Versuch (Abb. 6) wurde die Schieberbewegung von Zeit zu Zeit angehalten und dann wieder aufgenommen. Wenn man auf dem Hinweg anhält, nimmt der Druck von selbst ab. Noch erstaunlicher ist, daß der Druck von selbst zunimmt, wenn man auf dem Rückweg anhält. Die Haltezeiten in Abb. 6 waren 2 Minuten. Aber schon nach 10—15 Sekunden ist der Effekt praktisch vollständig. Sobald der Schieber wieder in Bewegung kommt, steigt oder fällt die Kurve und nimmt dann ihren normalen Verlauf wieder an.

Diskussion

Wenn die Abweichung zwischen den beiden Kurven beim Zusammendrücken und beim Entspannen nur von der Lösung von gespreiteter Substanz oder vom Nachgeben der Schicht herrührte, würde die Kurve nicht wieder eingeholt werden, wenn man zum Ausgangspunkt der Schleife zurückkommt. Es ist so, als ob eine Zustandsänderung beim Durchgang durch jeden Punkt

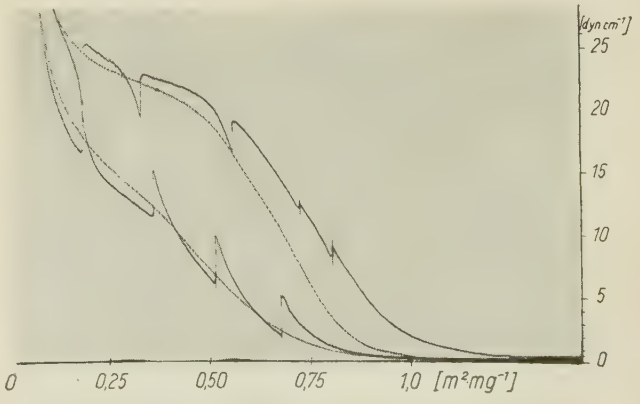


Abb. 6 Serumalbumin: Auf Wasser mit einem p_H von 4,7 gespreitet

statt hätte und man sich wieder in demselben Zustand fände, wenn man zu diesem Punkt zurückkehrt. Wir haben festgestellt, daß der Druck abfällt, wenn im Laufe des Zusammendrückens die Bewegung unterbrochen wird. Hätte man anstatt des Flächenraums den Druck konstant gehalten, so würde sich der Vorgang durch eine Verminderung des Flächenraums ausdrücken, was von Langmuir und Waugh ausführlich beschrieben wurde. So gesehen, könnte man an Auflösung der Schicht denken. Aber unser Vorgehen ist aufschlußreicher. Wenn es sich wirklich um Auflösung handelte, so müßte die Kurve vom Abfallpunkt an parallel zur ursprünglichen Isotherme wieder ansteigen und in bezug auf dieselbe verschoben bleiben. In Wirklichkeit steigt die Kurve, wenn man wieder zusammendrückt, mit einer viel stärkeren Neigung als die gewöhnliche Isotherme an, holt diese ein und nimmt dann wieder ihren normalen Verlauf.

Das Verhalten bei der Entspannung ist symmetrisch und zeigt, daß es sich nicht um das Wiederaufsteigen von Substanz aus der Trägerflüssigkeit handelt.

Um einen weiteren Beweis für die Verschiedenheit der Zustände der Schicht beim Zusammendrücken und beim Entspannen zu führen, wurde die scheinbare Kompressibilität $-A^{-1} \cdot dA\, d\pi$ (A = Flächenraum, π = Oberflächendruck) aus den beiden Arten von Isothermen bestimmt, und auf gleiche Drucke π bezogen (Abb. 7 und 8). Man stellt fest, daß die Kompressibilität beim Zusammendrücken und beim Entspannen nicht nur in den Absolutwerten verschieden ist, sondern auch in Abhängigkeit vom Druck deutlich einen verschiedenen Verlauf nimmt. In ähnlicher Weise haben Bateman und Mitarb.[2]), indem sie die „Elastizität" der Schichten bestimmten, eine Methode zur Identifizierung der Eiweißkörper ausgearbeitet.

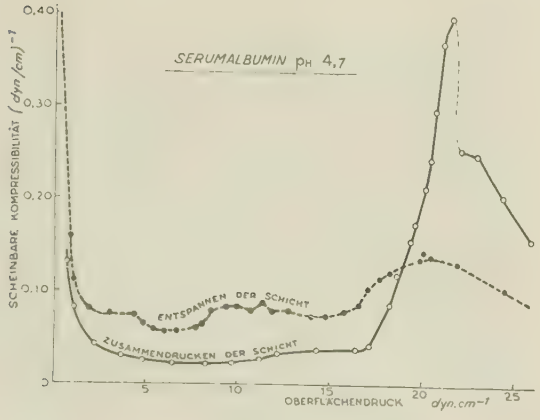


Abb. 7

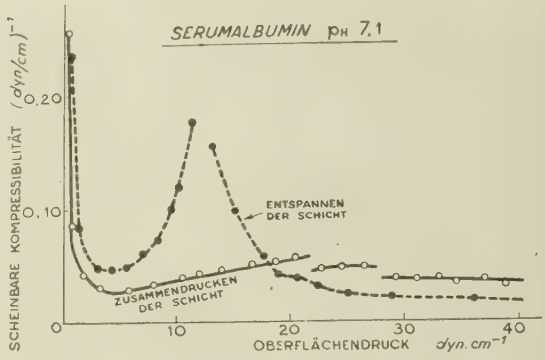


Abb. 8

Schließlich wurde in orientierenden Versuchen mit Herrn Aubert über Ausziehen von Keratinfasern dasselbe Phänomen nachgewiesen: außer dem wohlbekannten Spannungsabfall beim Ausziehen gibt es auch einen Spannungsanstieg, wenn man auf dem Rückweg die Bewegung unterbricht. Wenn man die Bewegung fortsetzt, findet man die bei den Schichten beschriebenen Besonderheiten wieder. Hier aber kann es sich nicht um die Auswirkung einer Lösung handeln.

Es ist noch nicht möglich, die beobachteten Erscheinungen quantitativ aufzuklären. Man kann folgende qualitative Deutung versuchen. Es scheint, daß verschiedene stabile Molekularformen verschiedenen bestimmten Molekularflächenräumen entsprechen. So wie es von Joly[3]) für monomolekulare Schichten von Fettsubstanzen gezeigt wurde, hätte man auch bei Eiweißkörpern in jedem Punkt der Isotherme ein Gemisch von diesen verschiedenen Formen, ..., C, B, A, von denen jede sich auf Kosten der anderen anreichert, wenn man den Flächenraum verändert. Aber der Übergang von einer Form zur anderen würde verhältnismäßig lange Zeit beanspruchen, so daß unter den Versuchsbedingungen selbst ein langsames Zusammendrücken oder Entspannen keine Zeit zur Gleichgewichtseinstellung läßt.

Nimmt man an, daß die Moleküle in der Form B einen größeren Flächenraum einnehmen als in der Form A, dann hätte man für eine bestimmte Gesamtfläche, infolge des verzögerten Übergangs B → A,

[2]) Bateman, J. B., L. A. Chambers and H. E. Calkins, J. Immun. **39**, 511 (1940).
[3]) Joly, M., J. Colloid Sci. **5**, 49 (1950).

einen Druck, der größer ist, als dem Verhältnis der Moleküle B und A im stabilen Gleichgewicht entspräche. Dann würde sich also eine gewisse Anzahl von Molekülen B in einem metastabilen Zustand befinden. Kommt das Zusammendrücken zum Stillstand, so hat der Übergang B → A Zeit stattzufinden: der Flächenraum verringert sich und der Druck fällt exponentiell zu dem Gleichgewichtsdruck ab. Beim Entspannen findet der symmetrisch umgekehrte Vorgang statt.

Einige vergleichende Versuche mit Filmen von Stearinamid zeigten die gleiche Erscheinung wie die Eiweißschichten. Nun sind Stearinamidfilme anomal viskos, und die anomale Viskosität rührt gerade von Veränderungen der Molekularform mit verhältnismäßig langen Übergangszeiten her[4]).

Schließlich könnte die Wiederausbreitung[5]), die eintritt, wenn man bis zu sehr schwachen Drucken entspannt, einer anderen Form C zugeschrieben werden, die bei schwachen Drucken beständig wäre und nach der hin sowohl Form B als Form A sich rasch entwickeln würden. Wenn man nach dieser Ausbreitung wieder zusammendrückt, dann erscheint nur Form B, durch Übergang C → B, was zu den Bedingungen des ersten Zusammendrückens zurückführt. Wenn man nicht bis zu einem genügend schwachen Druck entspannt, so bleiben Moleküle A im metastabilen Zustand und erzeugen einen Druck, der niedriger als der Gleichgewichtsdruck ist. Auflösung und Nachgeben der Schicht überlagern sich diesem Grundphänomen.

Diskussionsbemerkungen:

H. Erbring (Köln). Ich möchte fragen, ob die Schleife zwischen Kompressions- und Entspannungskurve p_H-abhängig ist und in welcher Weise? Man weiß, daß oberhalb und unterhalb des isoelektrischen Punktes die Proteine wesentliche Änderungen in den Hydratationseigenschaften erleiden. Macht sich das auf die Anordnungszustände bemerkbar?

R. Wintgen (Köln). Macht sich in der Hysterese nicht der isoelektrische Punkt bemerkbar?

H. J. van den Berg (Leiden). Ich möchte Herrn Dr. Dervichian gern das Folgende fragen: Wenn die Tatsache, daß die Kompressionskurve nicht mit der Entspannungskurve zusammenfällt, wirklich darauf beruht, daß verschiedene Anordnungszustände des Eiweißes in der Oberflächenschicht möglich sind, zwischen denen kein Gleichgewicht erreicht wird, so sollte man doch erwarten, daß die Position der Entspannungskurve relativ zur Kompressionskurve zeitabhängig ist. Das heißt, man muß erwarten, daß bei langsamer Ausführung des Experiments sich die beiden Kurven annähern. Ist dies auch experimentell der Fall?

R. Jäger (Bad Homburg v. d. H.). Waren die Elektrolytkonzentrationen bei allen p_H-Werten gleich?

H. Schultze (Marburg). Alberti, Madison, hat die Beobachtung gemacht, daß Serumalbumin vom Rind bei der Elektrophorese in schwach saurem Milieu (p_H 4,2) in 3, Humanalbumin in 2 Komponenten dissoziiert. Bestehen Zusammenhänge zwischen diesen Feststellungen und den Beobachtungen bei der Spreitung?

M. Samec (Zagreb). Machen sich die einzelnen Formen C, B, A, welche der Vortragende anführt, viskosimetrisch bemerkbar?

F. H. Müller (Marburg). Die von Herrn Dervichian durchgeführten Untersuchungen scheinen mir von außerordentlicher Bedeutung nicht nur für den Fall monomolekularer Filme aus hochpolymeren Kettenstoffen zu sein, sondern für das Gesamtverhalten solcher Stoffe überhaupt. Die gezeigten Kurven gleichen in ihrem Habitus in vielen Einzelheiten den von mir bei periodischer Ent- und Belastung an Fasern gefundenen (insbesondere gerade den bei Tiolan, einer synthetischen Eiweißfaser) gemessenen (Kolloid-Z., **113**, 159, 1949). Dort findet man auch Kurvenstücke, bei denen sich die Faser trotz absinkender Zugspannung weiter verlängert. Ich glaube, daß es sich hierbei vor allem um Einstellungs-(Relaxations-)vorgänge handelt: Die Struktur des Filmes muß sich bei Veränderung der Fläche den neuen Verhältnissen anpassen und bedarf zur Einstellung des zugehörigen Gleichgewichtszustandes in Form und Anordnung der Ketten einer merklichen Zeit. Die Moleküle, bzw. die monomeren Reste, können sich offenbar nur innerhalb einer Fläche bewegen. Bei einer dreidimensionalen Substanz können die Molekülteile bei Platzwechseln auch im Raum umeinander ausweichen. Aus diesem Grund sind im Film die viel größeren Relaxationszeiten zu erwarten. Im übrigen würde ich das Verhalten ganz analog zu dem elastisch-plastischen Verhalten Hochpolymerer diskutieren und würde meinen, daß man nicht unbedingt auf verschiedene stabile unterscheidbare Formen A, B und C zurückzugreifen braucht.

Bei einem vor kurzem (Sept. 1951) auf der Physikertagung in Karlsruhe von K. Wolf, Ludwigshafen, gehaltenen Vortrag wurde gezeigt, daß die Lage für das Dispersionsgebiet des Elastizitätsmoduls sich verschiebt, wenn die untersuchte Folie hinsichtlich der Dicke in Größenordnungen kommt, die der mittleren Ausdehnung der einzelnen Molekülknäuel vergleichbar sind. Die hier mitgeteilten Versuche stellen in Ergänzung zu den Wolfschen Messungen die Möglichkeit zum Übergang auf den streng zweidimensionalen Fall dar. Es wird sehr interessant sein, die hierbei auftretenden systematischen Vergrößerungen der Relaxationszeiten mit den Bändern verschiedener Dicke zu vergleichen. Darüber hinaus wird man beim zweidimensionalen Problem vielleicht theoretisch leichter detaillierte Modelle für den Umordnungsmechanismus von Ketten aufstellen können.

[4]) Chaminade, D. G. Dervichian et M. Joly, J. Chim. phys. **47**, 883 (1950).

[5]) Dervichian, D. G., Compt. Rend. Acad. Sci. **209**, 16 (1939).

Schlußreferat: D. G. Dervichian (Paris)

Zu H. J. van den Berg. Je suis d'accord. Mais dans les limites expérimentales entre lesquelles la vitesse de compression a varié, c'est à dire 0,043 cm/sec et 0,43 cm/sec, les courbes de compression et de décompression ne changent pas de position. Cependant, ainsi qu'on le voit sur la figure 6, lorsqu'on arrête le mouvement au cours de la compression ou de la décompression, le point représentatif sur chacune des courbes monte et descend respectivement.

Il semble donc que l'on tende pour les deux courbes à une position moyenne, lorsque l'on arrête le mouvement. Mais le fait important est que, aussitot que l'on reprend le mouvement, le point représentatif revient sur la courbe de compression ou de décompression.

Zu Jäger. Pour tous les p_H utilisés, la concentration en tampon (Puffer) était de M/100.

Zu Schultze. Les différentes protéines utilisées avaient été cristallisées plusieurs fois. Mais le phénomène ne dépend pas de la nature de la protéine. On l'observe aussi avec l'hémoglobine cristallisée pour laquelle il s'agit d'une constitution bien déterminée.

Zu M. Samec. Les formes A, B, C... dont il est question, correspondraient à des états internes différentes de la molécule (Rotation des liaisons par exemple) et il s'agit simplement d'une hypothèse basée sur le fait que ces différentes formes ont été mises en évidence dans les couches monomoléculaires en ce qui concerne les corps gras.

Zu H. Erbring et au Wintgen. La forme générale des isothermes des protéines change avec le p_H, ainsi qu'on peut le voir sur les différentes figures. Mais les courbes de décompression et de compression restent toujours différentes et les conclusions générales sont valables pour toutes les valeurs du p_H et pour toutes les protéines utilisées.

Les isothermes de plus de soixante couches superficielles de différentes protéines ont été enregistrées en faisant varier la vitesse, le p_H et l'ordre des compressions et détentes successives. Entre les limites des vitesses de déplacement du piston utilisées (0,43 cm/sec et 0,043 cm/sec) les isothermes obtenues, soit à la compression soit à la détente, sont indépendantes de la durée de l'opération. La position d'une courbe de détente est fixée par le point d'arrêt lors de la compression. Des petits cycles d'allerretour ont été décrits au cours du mouvement. On a aussi étudié l'effet de l'arrêt du mouvement lors de la compression et de la détente. Dès que l'on reprend le mouvement, la courbe vient rejoindre l'isotherme à l'endroit où on l'avait quittée. Tout se passe comme si une transformation continue s'effectuait lors du passage en chaque point et comme si en revenant en ce point on se retrouvait dans le même état. Les différences entre les courbes de compression et de détente sont interprétées comme étant dues à un retard dans les changements d'état moléculaire, ceux-ci étant relativement très lents.

Zu Müller: Ich teile die Meinung von Herrn Müller, daß die Untersuchung zweidimensionaler Systeme zur Aufklärung gewisser Probleme der mechanischen Fasereigenschaften beitragen kann. Dabei könnte man die Bemerkung von Herrn Müller über die Deutung der Phänomene in den Oberflächenschichten durch das elastisch-plastische Verhalten umdrehen und sich fragen, ob das makroskopisch beobachtete elastisch-plastische Verhalten sogar bei hochpolymeren Fasern nicht gerade die Folge der Molekularzustandsveränderungen mit verschiedenen Formen A, B, C, etc. ist.

Rhokona Unit, Department of Colloid Science University of Cambridge, England

Selektive Flotation von Metallen und Mineralen*) **)

Von J. H. Schulman und T. D. Smith

Mit 11 Abbildungen und 3 Diagrammen

(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

Einleitung:

Alle reinen Metall- und Mineraloberflächen sind hydrophil. Das Problem der Flotation besteht darin, sie vollständig oder teilweise zu hydrophobieren. Der übliche Weg, dies zu erreichen, besteht darin, in irreversibler Weise amphipathische Moleküle auf der festen Oberfläche derart zu adsorbieren, daß der hydrophobe Teil die Oberfläche bedeckt oder nach der wässerigen Phase zu orientiert ist.

Ein ganz analoges Problem tritt bei der Schmierung und bei der Stabilität von Pigmentdispersionen auf, wobei in dem Fall die hydrophoben Teile der adsorbierten Moleküle nach der Ölphase zu gerichtet sind, und im übrigen die Gegenwart von Wasser, selbst in Spuren, wesentlich ist, um Adsorption eintreten zu lassen.

Um die selektive oder spezifische Adsorption langkettiger Kohlenwasserstoffionenverbindungen auf Metall- und Mineraloberflächen zu untersuchen, wurden zwei Methoden angewendet:

1. Molekulare Wechselwirkungen an der Wasser-Festkörper-Grenzfläche können als solche zwischen den in der Metall- oder Mineraloberfläche verfügbaren Metallionen und dem wasserlöslichen Agens betrachtet werden. Wenn die Assoziation die Bildung eines unlöslichen Metallseifenkomplexes er-

*) Übersetzt von F. H. Müller-Marburg/L.

**) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. Sept. 1951 in Köln.

gibt, dann wird Flotation eintreten. Die langkettigen Kohlenwasserstoffionenverbindungen werden entweder in Form von monomolekularen Filmen oder in der Form von Vielfachfilmen chemisch adsorbiert. Beide Prozesse sind irreversibel. Daher wurde mit Langmuir-Technik die Wechselwirkung zwischen Lösungen von Metallionen bei verschiedenen p_H-Werten und monomolekularen Filmen von langkettigen Kohlenwasserstoffionenverbindungen oder auf die Lösungen gespreiteten Flotationsmitteln studiert.

2. Die zweite Methode war die einer quantitativen Bestimmung der Adsorption der langkettigen Kohlenwasserstoffionenverbindungen an die Metall- oder Mineraloberflächen aus den wässerigen Lösungen.

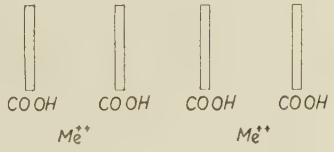
Zu diesem Zweck müssen die Oberfläche der Metall- oder Mineralpulver, sowie die kleinen Konzentrationsänderungen der Lösungen vor und nach der Adsorption exakt bestimmt werden.

Folgende Systeme wurden nach beiden Methoden der Adsorptions- und Langmuir-filmtechnik untersucht: I. Die Adsorption von Salzen langkettiger Kohlenwasserstoffkarboxylate, -sulfate, -xanthogenate und substituierter Amine an Metall- und mineralische Oberflächen von Kupfer, Zink, Messing, Bronze, Chalcopyrit, Pyrit, Chalcocith, Carrolit, Chromit, Bleisulfid, Baryt, Sphalerit, Bornit etc. und II. die Wechselwirkungen von molekularen Filmen obiger Verbindungen mit Lösungen, die Ionen von Cu, Zn, Pb, U, Co, Fe, Al, Cr, Cu, Mn, Ba etc. enthielten.

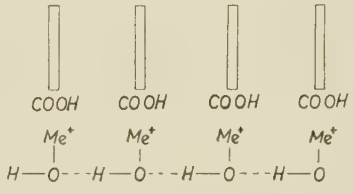
Teil I.

Wechselwirkung der monomolekularen Schichten mit den Metallionen aus der Trägerlösung

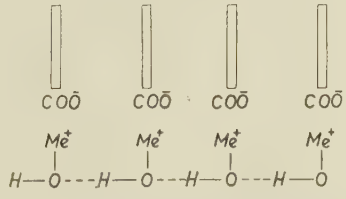
Es wurde von Wolstenholme und Schulman (1) gezeigt, daß die mechanischen Eigenschaften von gestreckten und verzweigtkettigen Fettsäurefilmen stark von der Natur der Metallionen in der Trägerlösung abhängen. Sehr inkompressible, unlösliche Filme lassen sich durch Kombination von basischen Metallionen mit assoziierten oder dissoziierten Fettsäuremolekülen erzeugen (Diagramm I). So ist die Wechsel-



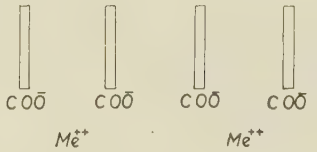
A. Ion/induzierter Dipol-Wechselwirkung
Das Oberflächenpotential ändert sich, keine Änderung des Oberflächendruckes.



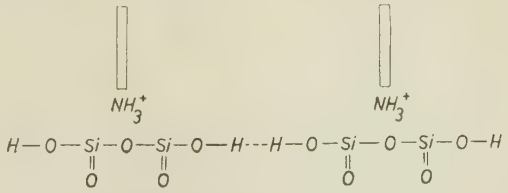
B. Induzierter Dipol/basische Ionaggregate-Wechselwirkung
Spröde feste Filme und große Flächen pro Molekül, sowie kein Druck.



C. Ion/basische Ionaggregat-Wechselwirkung
Feste Filme beim Druck 0, stabil bei hohen Drucken, und großer Flächenbedarf pro Molekül.



D. Kation/Anion-Wechselwirkung
Spröde feste Filme, teilweise löslich.



E. Ion/induzierter Dipol in Aggregatoberfläche — Wechselwirkung

Diagramm I Wechselwirkungstypen zwischen ionisierten und nichtionisierten Monoschichten mit Metallionen, Metallionaggregaten und nichtionisierten Aggregaten in der tragenden Lösung

wirkung p_H-bedingt, und für jedes Metallion gibt es einen individuellen günstigsten p_H-Bereich. Außerdem wird, wenn der resultierende Komplex fest ist, die Struktur zu den Bindungen zwischen den Hydroxylgruppen in Beziehungen stehen, die von Größe und Gestalt sowohl des Filmmoleküls als auch des basischen Metallions abhängen.

Der Flächenbedarf pro Molekül im Film bei der Verfestigung wird jeweils mit den basischen Metallionen variieren, so daß sich aus der Kenntnis des Flächenbedarfs des Filmmoleküls eine Bestimmungsmethode für die Größe der entsprechenden basischen Metallioneneinheit im adsorbierten zweidimensionalen Gitter ergibt (Diagramm II).

Ist das Filmmolekül größer als der basische Metallionenkomplex, so hindern sterische Hemmungen die Ausbildung von Hydroxylbindungen zwischen benachbarten Ionenkomplexen, und die Verfestigung des Filmes kommt nicht zustande. Der Film geht in Lösung, obgleich der p_H-Wert für die Bildung gerade der notwendigen Metallionenkomplexe richtig liegt (Diagramm II). Diese beiden Variablen, d. h. Bildungs-p_H und die Größe des Metallions ermöglichten Wolstenholme und Schulman selektive Flotation von Metallen und Mineralen mit kurzkettigen gestreckten und verzweigten Fettsäuren auszuführen, die in Wasser in saurer Lösung löslich sind.

Man muß annehmen, daß auf der Oberfläche eines Minerals, unabhängig von seiner chemischen Zusammensetzung, Metallionen vorhanden sind oder zugänglich gemacht werden können, die bei passendem p_H-Wert basische Metallionen bilden. Diese spannen dann einen Fettsäure-Film auf der Oberfläche des Metalls oder Minerals aus und ermöglichen so die Flotation. Aus Diagramm II und III z. B. ersieht man, daß Lösungen mit Ferri III-Ionen einen Fettsäurefilm am besten für p_H 2,6 ergeben, solche mit Cupri II-Ionen am besten für p_H 6,7 und es kann leicht nachgeprüft werden, daß die optimale Flotation bei Eisen und Kupfer enthaltenden Mineralien tatsächlich für diese p_H-Werte stattfindet (Pyrit und Chalkozit, s. Abb. 1). Selektive Flotation aus Mischungen dieser Mineralien findet analogerweise für diese p_H-Werte in Gegenwart von Lösungen kurzkettiger Fettsäuren statt. Man kann noch viele andere Beispiele angeben. Sphalerit enthält fast immer etwas Eisen und kann als eisenhaltiges Mineral flotiert werden. Das ist eine gebräuchliche Methode, um es von Bleiglanz zu trennen. Blei hat seinen günstigsten p_H-Wert bei 5, also sehr dicht bei dem von Zink. So wird Sphalerit von Bleiglanz selektiv für $p_H = 3$ in Gegenwart kurzkettiger Fettsäuren trennbar.

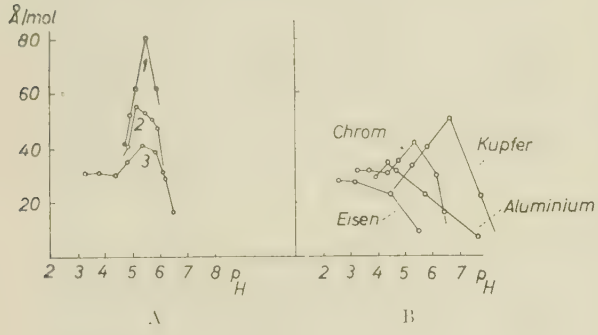
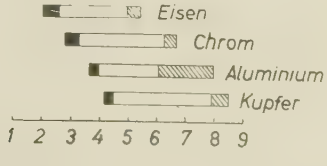


Diagramm II A. Wirkung von m/2000 Chrom-Aluminium auf Fettsäuren.
1. 4:10 Fettsäure: $C_{10}H_{21}CH\,COOH$

C_4H_9
2. 1:12 Fettsäure: $C_{12}H_{23}CH\text{-}COOH$

CH_3
3. Myristinsäure: $C_{12}H_{25}CH_2COOH$
B Wirkung des p_H-Wertes auf die molekulare Fläche bei der Verfestigung von Myristinsäure
Wirkungsquerschnitt 46 Å²/Moleküle
Wirkungsquerschnitt 30 Å²/Moleküle
Wirkungsquerschnitt 20 Å²/Moleküle



METALL	pH HYD	pH_1	pH_2	pH_3
Ferri	3,0	2,1	2,6	5,5
Chrom	5,28	2,85	3,25	6,68
Aluminium	4,2	3,7	5,94	8,0
Cupri	5,45	4,25	4,50	8,50

Diagramm III Effekt von Metallsalzen auf Myristinsäurefilme.
■ p_H-Bereich, in dem Kondensation des flüssig verdünnten Films stattfindet.
□ Feste Filme mit Flächenbedarf zur Verfestigung > 20 Å²/Moleküle
▥ Feste Filme mit Flächenbedarf zur Verfestigung < 20 Å²/Moleküle
p_H Hyd = p_H für Hydroxydfällung
p_{H1} = Wechselwirkung zwischen Metallionen und Myristinsäure zuerst feststellbar
p_{H2} = Wert, bei dem Kondensation des flüssig-ausgedehnten Filmes vollständig ist
p_{H3} = kein fester Film feststellbar

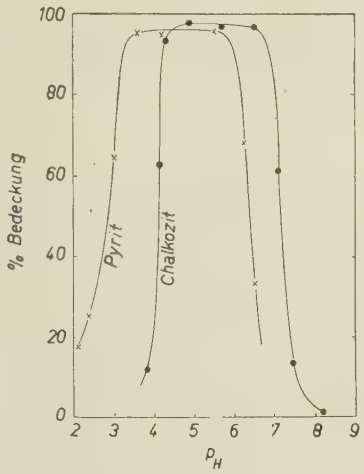


Abb. 1 Die Wirkung des p_H-Wertes auf die Flotation von Eisen, Pyrit und Chalkozit mit Fettsäure. 2 Äthylhexan-Säure 0,5 cc./liter

Man sieht aus der Abb. 1, daß von Kobalt die basische Metallioneneinheit 24 Å², von Kupfer 50 Å² Fläche hat, und daß der Flächenbedarf von gestreckten Fettsäuremolekülen 20 Å², von äthylsubstituierten Fettsäuren 34 Å² ist. Die Verfestigung der Filme aus verzweigten Fettsäuren wird bei Kobalt entfallen, nicht aber bei Lösungen von Kupfer (1a); daher erfolgt Flotation der Mineralien, die Kupfer und Kobalt enthalten, mit Lösungen der unverzweigten Fettsäuren, aber nicht mit solchen der verzweigten. Chalcopyrit und Karrolitmineralien flotieren mit einer Lösung von Kaprylsäure bei p_H 6,7; Chalcopyrit allein dagegen flotiert bei Anwesenheit von 2-Äthyl-Hexansäure.

Dieser Effekt ist wohl zu unterscheiden von der Erfahrung, daß Baryt mit 2-Äthyl-Hexansäure bei p_H-Werten von 5,6 oder höher Schwierigkeiten bei der Flotation bereiten, während sie mit Caprylsäure gut flotieren.

Die verzweigtkettigen Bariumseifen sind löslicher als die unverzweigten. Folglich ist die Adhäsion dieser beiden Seifen an Barytoberflächen sehr unterschiedlich. Wie aus dem nächsten Abschnitt hervorgeht, werden diese Seifen bei alkalischen p_H an Metall- oder Mineraloberflächen ganz anders adsorbiert als aus sauren Fettsäure-Lösungen.

Basische Ionengitter

Schulman und Dogan (2) haben kürzlich gezeigt (Diagramm II), daß sich gewisse basische Ionengitter dehnen und sich so der wechselnden Größe der Filmmoleküle anpassen können. So verfestigen Lösungen mit Chromionen beim p_H 5,6 einen unverzweigten Fettsäurefilm mit 41 Å² und einen solchen aus verzweigten Ketten mit 80 Å² pro Molekül. Kupferionenlösungen beim p_H 6,7 können sich noch besser anpassen; Dihexylessigsäurefilme verfestigen sich bei 85 Å², während Kobaltionenlösungen den Film gar nicht verfestigen können.

Eine Ordnung nach Wirksamkeit der Ionen in dieser Hinsicht ist die folgende:

$$Cu^{++} > Cr^{+++} > Al^{+++} > Fe^{+++} > Co^{++}$$

Die Struktur dieser zweidimensionalen basischen Ionengitter, stabilisiert durch feste Fettsäurefilme, deren Moleküle entsprechend der Natur der Metallionen angeordnet sind, dürfte von größtem Interesse sein; diese Strukturen können nämlich möglicherweise auf der Oberfläche der Metalle und Mineralien wiedergefunden werden, wenn man sie mit Flotationsmitteln behandelt hat. Das bedeutet: Die Chemie der Flotation kann auch durch eine Untersuchung an Mehrfachschichten auf der Oberfläche von Lösungen komplexer Ionen weitere Klärung erfahren.

Wechselwirkungen bei monomolekularen Filmen von langkettigen Sulfaten

Thomas und Schulman (3) haben kürzlich gezeigt, daß Filme aus langkettigen Kohlenwasserstoffsulfaten sich ähnlich wie Fettsäurefilme bei Gegenwart von Lösungen basischer Metallionen verhalten. Sie verfestigen sich, trotz ihrer leichten Löslichkeit, bei den gleichen p_H-Werten, die zur Erzeugung von einbasischen Metallionen notwendig sind, und sie zeigen ein schärferes p_H-Optimum für den Stabilitätsbereich im Vergleich zu den Fettsäuren (Abb. 3 und 2). Ein Natriumcetylsulfatfilm verfestigt sich bei p_H 6,3 mit einem Flächenbedarf von 40 Å² auf einer 1/2000 molaren Cuprisulfatlösung, und bei p_H 4,5 mit 34 Å² auf einer 1/2000 molaren Aluminiumsulfatlösung. Die Adsorption dieser Verbindungen an Metall- und Mineraloberflächen in Beziehung zur Flotation wird im nächsten Abschnitt im einzelnen verfolgt.

Die Wechselwirkung von Myristinsäurefilmen mit Uranylnitratlösungen

Das Uran-Ion ist eine interessante Ausnahme von den oben angegebenen Typen basischer Metallionenassoziationen mit Fettsäurefilmen. Es wurde im einzelnen von Thomas und Schulman untersucht. Das Uranylion ist anscheinend zu groß, um Vernetzungen mit Hilfe von Hydroxylbindungen zu gestatten. Infolgedessen kommt keine

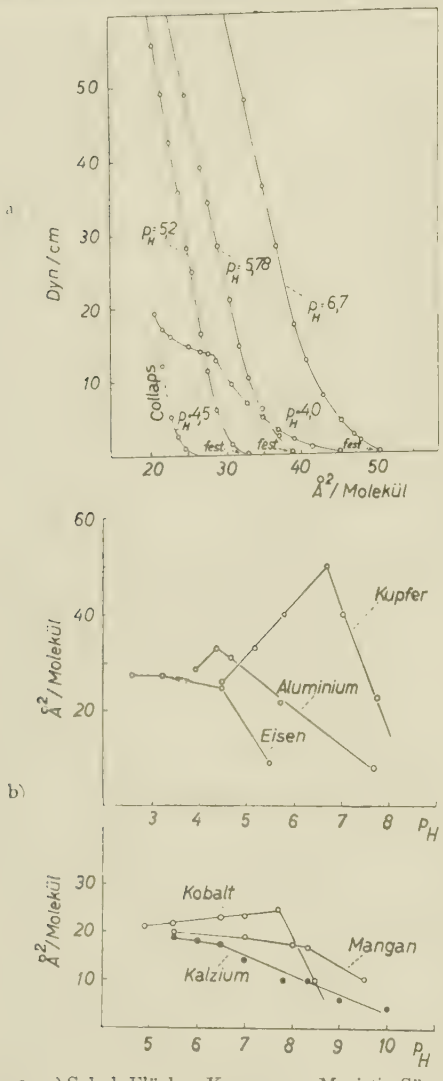


Abb. 2 a) Schub-Flächen-Kurven von Myristin-Säure. Wirkung von Cuprichlorid im Substrat T = 21,5 °C. b) p_H-Einfluß auf die Verfestigung (berechnet aus dem Gewicht der Myristin-Säure auf der Oberfläche)

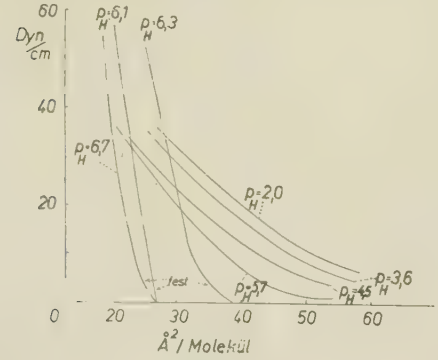


Abb. 3 Natrium – Cetyl – Sulfat auf m/2000 Kupfersulfat

Gerbung oder Versteifung von Fettsäurefilmen bei dem p_H, bei dem sich basisches Uranylion bildet, zustande, und die Myristinsäurefilme gehen bei p_H 6,7 in Lösung. Außerdem findet keine Flotation in diesem p_H-Bereich statt. Es können infolge der Größe der zweiwertigen Uranylionen $U_2O_5^{++}$ Koordinationskomplexe mit Fettsäuren gebildet werden, die unlöslich sind. Das steht im unmittelbaren Gegensatz zur Löslichkeit der anderen Metallseifen, wenn diese nicht basisch vorliegen. Das p_H-Optimum für $U_2O_5^{++}$ liegt zwischen den Werten 3,9 und 4,6, zwischen denen — wie man in Abb. 4 sieht — die Kondensation des Myristinsäurefilms durch die Bildung unlöslicher Doppelseife stattfindet. Gut optimale Flotation von Pechblende erhält man in diesem p_H-Bereich bei Gegenwart löslicher Fettsäure in der Lösung. Die Gestalt der Spreitungsdiagramme von Myristinsäure im p_H-Bereich 3 bis 4,25 auf einer 1/2000 molaren Lösung $UO_2(NO_3)_2$ ist in Abb. 4 wiedergegeben,

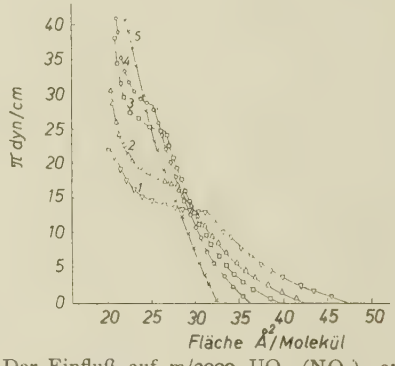


Abb. 4 Der Einfluß auf m/2000 UO_2 $(NO_3)_2$ auf Myristin-Säure-Monoschichten bei wechselndem p_H
1. p_H 3,0 17,6 °C
2. p_H 3,31 18,2 °C
3. p_H 3,73 19,2 °C
4. p_H 3,81 18,8 °C
5. p_H 4,25 18,0 °C

und steht in auffallendem Kontrast zu denen, die unter ähnlichen Bedingungen, z. B. für Lösungen mit Kupfer. II-Ionen wie in Abb. 2, erhalten wurden. Im ersteren Fall werden die zweidimensionalen Mizellen der Fettsäuremoleküle beim Übergang vom flüssigen, expandierten Zustand zum festen Zustand aufgeladen und durch Assoziation mit $U_2O_5^+$ -Ionen verkleinert. Das spiegelt sich in dem höheren Oberflächendruck des Phasen-Übergangs im Falle adsorbierter $U_2O_5^{++}$-Ionen wieder, wobei sich schließlich ein flüssig kondensierter Film von U_2O_5-Doppelseife sogar unter Wegfall jeglicher Phasentransformation ergibt. Im Fall der adsorbierenden basischen Metallionen werden die Mizellen durch den Gerbungsprozeß größer und der Übergangsdruck kleiner, bis der Film sich schließlich expandiert und ver-

festigt, sobald die Fettsäuremoleküle in das Netzwerk des Metallionengitters einspringen können (s. Abb. 2) (1).

Teil II.

Die Adsorption langkettiger Kohlenwasserstoff-Ionenverbindungen an Metall- und Mineraloberflächen aus wässerigen Lösungen

Um Adsorptionsvorgänge, physikalische Adsorption, Chemisorption und chemische Reaktion zu studieren, muß man einerseits kleine Konzentrationsänderungen der Reagentien und andererseits gleichzeitig exakte Bestimmungen der Oberflächen von Metall- und Mineralpulvern durchführen.

Das Ausmaß und die Natur der Bedekkung der festen Oberfläche durch das Agens sind die wichtigsten Faktoren, die bei der Flotation eine Rolle spielen. Wir werden sehen, daß wenig bedeckte Oberflächen dann die beste Flotation geben, wenn eine Chemisorption des Flotationsmittels stattfindet, und daß Mehrschichtenadsorption am günstigsten ist, wenn eine chemische Reaktion stattfindet. Die Wärmebehandlung der Metall- oder Mineralpulver stellt dabei eine maßgebende Variable dar, die Struktur und Benetzbarkeit der resultierenden Mehrschichtenstrukturen beeinflußt.

In dieser Arbeit wurden gewisse Beispiele herausgegriffen, um die oben genannten Punkte zu illustrieren. So ist die Adsorption an metallischen oder mineralischen Kupferpulvern mit Natriumdodecylsulfat bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt worden, um die Chemisorption monomolekularer Schichten zu untersuchen, und mit Natriumoleat, um die Adsorption bimolekularer Schichten zu untersuchen. Die Adsorption von Kalium-Diäthyl-Dithiocarbamat wurde verwendet, um die Bildung von Vielschichtenstrukturen zu verfolgen, bei denen chemische Reaktionen des Agens mit der festen Oberfläche einbezogen sind.

Methoden

Pulveroberfläche

Die Pulver wurden, nachdem sie eine halbe Stunde auf 60° zur Trocknung erhitzt waren, in eine Lösung von trockenem Petroläther und Stearinsäure von bestimmter Konzentration eingetaucht, so daß sich nach 20 Minuten keine weitere Adsorption ergab. Die Konzentrationsänderungen an Stearinsäure wurden mit Hilfe von Schub-Flächen-Diagrammen der Petrolätherlösung mit einer Langmuirwaage verfolgt. Die Anwesenheit von Wasser ermöglichte im Lauf der Zeit eine chemische Reaktion der Stearinsäure mit der Metalloberfläche und fälschte die Ergebnisse. Diese Ergebnisse wurden mit der Adsorption von Natriumdodecylsulfat und Cetyltrimethylammoniumbromid-Lösungen verschiedener Konzentrationen an das Pulver verglichen. (Die beiden Substanzen haben einen Flächenbedarf von 20 Å² bzw. 30 Å² pro Molekül).

Die Konzentrationsänderungen wurden durch Titration einer bekannten Konzentration jeweils der positiven oder der negativen Agentien gegeneinander bestimmt. Der Endpunkt wurde durch das Verteilungsgleichgewicht von Methylenblau zwischen einer Chloroform- und einer wässerigen Lösung, in der die Agentien dispergiert waren, ermittelt (5).

Die Methode gestattete auch exakt die Bestimmung von Konzentrationsänderungen von Natriumoleatlösungen unter der Annahme eines Flächenbedarfs von 30 Å² pro Molekül. Aus den experimentellen Flächenbestimmungen sieht man, daß sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden erreicht wurde. Die Arbeit wird fortgesetzt, um die Resultate mit der B. E. T. Bestimmung unter Verwendung von Stickstoff und der Jura und Harkins-Methode (13) zu vergleichen, bei der ein Wasserfilm vom Pulver entfernt und die Wärme, die zur Bildung der Oberfläche der entfernten Wassermenge notwendig ist, kalorimetrisch gemessen wird.

Adsorptionsversuche wurden durch Einbringen der Pulver in Lösungen bekannter Konzentration unter häufigem Schütteln und für jeweils definierte Zeiten ausgeführt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dekantiert oder abpipettiert, und jeweils die gleiche Menge mit m/2000 oder m/10000 Cetyltrimethylammoniumbromid durch Adsorptionsmessungen von Natriumdodecylsulfat und Natriumoleat titriert.

Adsorption von Natriumdodecylsulfat an Kupfer (s. Abb. 5 und 6).

Immersionszeit: 30 Minuten.

Kugeliges Kupferpulver (100 bis 200 Maschen) flotierte etwas, wenn die Aufnahme an Natriumdodecylsulfat nur $^1/_{30}$ der Monoschicht entsprach. Die Flotation war ausgezeichnet, wenn sich $^1/_{15}$ der Monoschicht gebildet hatte, wobei für das Reagens ein molekularer Flächenbedarf von 20 Å² angenommen wurde. Bei dieser Konzentration (anfänglich 0,00004 m) können die lang-

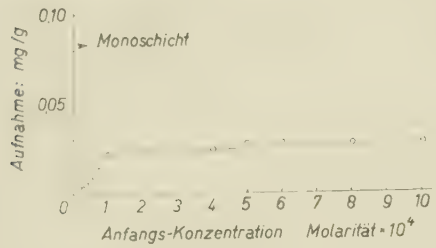


Abb. 5 Adsorption von Natrium-Dodecyl-Sulfat an Kupfer (100 bis 200 Maschen). Oberfläche: 350 cm^2/g

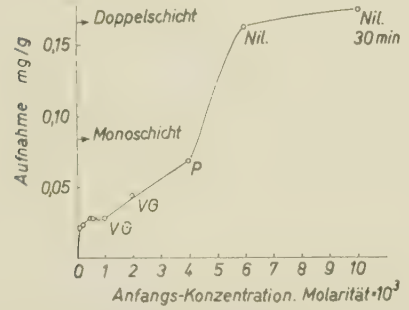


Abb. 6 Adsorption von Natrium-Dodecyl-Sulfat an Kupfer (100 bis 200 Maschen). Oberfläche: 350 cm^2/g
VG = Flotation sehr gut
P = Flotation schlecht

kettigen Moleküle flach auf der Kupfer-Oberfläche liegen. Es sei erinnert, daß damit angenommen wird, daß die Adsorption von Wassermolekülen nicht stört. Bei höheren Konzentrationen können größere Aufnahmen nur dann erreicht werden, wenn die Moleküle mehr oder weniger senkrecht zur festen Oberfläche orientiert sind. Bei Konzentrationen bis ungefähr 0,002 m war erst die halbe Monoschicht gebildet, obgleich extrem gute Flotation eintrat. Erhöht man die Konzentration noch weiter, so verursacht dies Verminderung der Flotation, die bei 0,004 m nur noch sehr schwach war, obwohl dann die Aufnahme des Sammlers einer dicht gepackten Monoschicht entsprach. Die kritische Mizellkonzentration von Natriumdodecylsulfat bei 20° C beträgt ungefähr 0,0055 m bis 0,0065 m. Es zeigte sich, daß bei und oberhalb der kritischen Mizell-Konzentration die Flotation ganz aufhörte und die Adsorption der Bildung einer Doppelschicht entsprach. Kupferpulver, das mit Natriumdodecylsulfat flotiert worden war, behielt seine Flotationsfähigkeit auch nach wiederholtem Waschen mit destilliertem Wasser. Wahrscheinlich besteht eine starke Wechselwirkung zwischen dem Sammler und der Metalloberfläche. Die weiter unten zitierten Resultate zeigten, daß zwischen dem Reagens und dem Kupfer eine Verbindungsbildung erfolgte.

Der Mechanismus der Wechselwirkung mag ähnlich dem von Kupferionen mit Natriumdodecylsulfat sein, wie er aus den Langmuirfilmversuchen geschlossen werden kann. In der letzteren Arbeit wurden hohe Flächenwerte der Verfestigung von 40 $Å^2$ bei p_H 6,3 (s. Abb. 3) gefunden. Es wurde angenommen, daß die Bildung eines festen Filmes auf die Wechselwirkung zwischen basischen Metallionen und Säuremolekülen oder Ionen durch Wasserstoffbrückenbildung zwischen den an den basischen Ionen vorhandenen Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Obgleich Natriumdodecylsulfat vollständig ionisiert ist, mag die Bildung basischer Komplexe die Ergebnisse der Adsorption bei Anwendung dieses Reagens erklären.

Der Verlust von Metallionen an der Kupferoberfläche entspricht einem leichten lokalen Anstieg im p_H. Dieser genügt, einen basischen Komplex auf der Oberfläche zu bilden, der in destilliertem Wasser stabil wäre, da das p_H-(Hyd) für Kupfer 5,45 ist (vgl. Diagramm III). Die Anwesenheit von Hydroxylgruppen und möglichst auch Wasser würde genügend Raum erfordern, um die dichte Packung der langen Ketten zu verhindern. Verglichen mit den Ergebnissen an Monoschichten sollte die durch den basischen Komplex besetzte Oberfläche ungefähr 40 $Å^2$ betragen (siehe Abb. 3). Das stimmt befriedigend mit den Adsorptionsergebnissen überein. Wenn sich einmal diese halbe Monoschicht gebildet hat, wird die weitere Adsorption leichter als zweite Schicht erfolgen, als zum Eindringen unter Bildung einer dicht gepackten Monoschicht zu führen. So wird die Oberfläche zunehmend hydrophil werden, so daß bei einer Aufnahme entsprechend der Bildung einer Monoschicht in dichter Packung keine Flotation stattfindet. Dies geschieht bei einer Konzentration von 0,004 m. Aus Flotationsbeobachtungen sieht man, daß die Oberfläche bei höheren Konzentrationen hydrophil bleibt. Diese Erscheinung könnte auf das weitere Eindringen der zweiten Schicht und auf die Adsorption bimolekularer Mizellen zurückzuführen sein, sowie auf die Bedeckung der Bläschen. Wenn keine Adsorption bei weiterem starken Anstieg der Natriumdodecylkonzentration stattfindet, wird sich das Agens in der Oberfläche der Luftblasen ansammeln und so die Berührung der Blasen mit den Pulverteilchen verhindern (siehe Abb. 5 und 6).

Verbindungsbildung

Die Vermutung, daß eine Reaktion bei Bildung von basischem Dodecylsulfat stattfindet, wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich für Konzentrationen, bei denen die halbe Monoschicht in 30 Minuten gebildet wird, die Aufnahme nach mehr als 5-stündigem Stehen beträchtlich erhöht. Ein weißer Niederschlag bildete sich an der Kupferoberfläche, der sich u. U. verdickte und in Suspension abblätterte. Dieses Material enthielt Kupfer und Dodecylsulfat, doch war es nicht das normale Salz, da dieses löslich und blau gefärbt ist (6). Es ist vermutlich das basische Salz.

Holness und Ross (7) beobachteten beim Studium der Korrosion von Kupfer mit Natriumalkylsulfat in konzentrierteren Lösungen nach einer Stunde der Immersion die Bildung eines wachsähnlichen Films, doch sie bezweifelten den Eintritt von Verbindungsbildung.

Es ist interessant, daß die Bildung eines sichtbaren Niederschlags sich stark in einer verminderten Flotation des Metalls bemerkbar machte.

Die Wirkung von Erwärmung

Kupferpulver, das auf 250° C erhitzt worden war, verhielt sich ähnlich wie das ursprüngliche Metall. Erhitzung auf 360° C für 30 Minuten verursachte die Bildung eines schwarzen Oxydbelags. Die Aufnahme von Natriumdodecylsulfat blieb jedoch bei Konzentrationen von weniger als 0,001 m unverändert. Die Wirkung der Erhitzung verursachte eine Verdickung des Oxydfilms, der sich schon auf dem ursprünglichen Pulver befunden hatte, und daher kann kein merklicher Effekt auf die Adsorption des Reagens erwartet werden. Das erhitzte Pulver flotierte innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs extrem gut.

Adsorption von Natriumdodecylsulfat an 89/11 Bronze

Nach 30 Minuten Stehen in Natriumdodecylsulfatlösung von Konzentrationen bis zu 0,001 m war die Aufnahme an Agens durch Bronze (100—200 Maschen) gleichbedeutend mit der Bildung einer halben Monoschicht, wenn man eine Molekularfläche von 20 Å² annimmt. Die Flotation war ausgezeichnet. Die Geschwindigkeit der Aufnahme war rascher als die bei Kupfer, und nach einer Stunde weiteren Kontaktes mit der Lösung vergrößerte sie sich noch leicht.

Das schien eine gewisse Abhängigkeit der Aufnahme von der Partikelgröße zu bedeuten. Bronzepulver (< 200 Maschen) mit einer Oberfläche von 730 cm²/g erzeugte die Äquivalenz zu einer molekularen Monoschicht in 30 Minuten. Dies mag auf die vermehrte Zugänglichkeit der Oberfläche zurückzuführen sein, die zu einer höheren Löslichkeit und größeren Korrosionstendenz führte.

Die Wirkung von Hitzebehandlung

Erhitzung auf 250° C verursachte keine Veränderung in der Aufnahme an Natriumdodecylsulfat. Man kann das so verstehen, daß — wie beim Kupfer — die ursprüngliche Oberfläche aus einer Oxydhaut bestand und geringe Erhitzung nur die Dicke dieser Oxydhaut vergrößerte.

Adsorption von Natriumdodecylsulfat an Zink (s. Abb. 7)

Das bei diesen Untersuchungen verwendete Metall bestand aus unregelmäßigen Teilchen im Siebmaschenbereich von 100

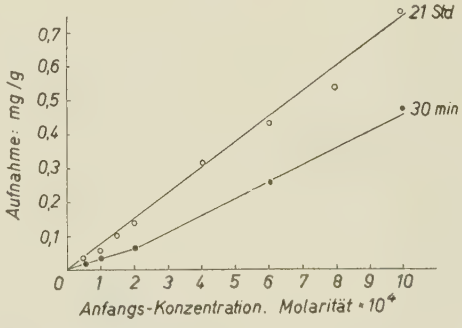


Abb. 7 Adsorption von Natrium-Dodecyl-Sulfat durch irreguläres Zink (100 bis 200 Maschen). Oberfläche: 350 cm²/g

bis 200, mit einer Oberfläche von 350 cm²/g (Stearinsäure). Bei Schütteln mit Natriumdodecylsulfatlösung bildete sich schnell eine weiße Suspension. Zum großen Teil wird diese Suspension schon allein in destilliertem Wasser erzeugt und ist der Abscheidung von hydratisiertem Zinkoxyd zuzuschreiben. Die Aufnahme von Natriumdodecylsulfat stieg nahezu linear mit der Konzentration bis hinauf zu 0,004 m, wobei sie ungefähr 20 Schichten entsprach und in direktem Gegensatz zur Adsorption an Kupfer stand. Flotation trat einigermaßen gut zwischen 0,001 und 0,002 m ein, jedoch nicht mehr außerhalb dieser Grenze. Die Aufnahme schien ein Maximum bei 0,004 m zu erreichen und fiel oberhalb dieser Konzentration deutlich ab. Diese Abnahme kann der Störung des

Korrosionsprozesses durch Adsorption von Mizellen zuzuschreiben sein. Eine Verlangsamung der Korrosionsgeschwindigkeit des Zinks tritt in Salzlösungen oberhalb einer gewissen Konzentration, als Folge der Löslichkeitsverminderung von Sauerstoff in der Salzlösung, auf (8).

Adsorption von Natriumdodecylsulfat an 70/30 Messing

Bei Konzentrationen bis zu 0,001 m trat keine Flotation von Messingpulver (100-200 Maschen) ein. Wie beim Zink wurde eine leichte Trübung hervorgerufen, die aber die Titration nicht störte. Die Aufnahme erfolgte linear mit der Konzentration, aber sie entsprach bei 0,001 m weniger als zwei Monoschichten, während beim Zink bei derselben Konzentration die Aufnahme ungefähr sechs Schichten entsprach.

Es scheint, daß eine chemische Reaktion stattfand, aber mit geringerer Geschwindigkeit als beim Zink. Die Natur der Reaktion war jedoch wahrscheinlich ähnlich, da angenommen wird, daß die Messingoberfläche hauptsächlich aus Zinkoxyd besteht.

Adsorption von Natriumdodecylsulfat an Mineralien (siehe Abb. 8)

Bei allen untersuchten Mineralien (sämtlich Sulfide, s. Tab. 1) entsprach die Aufnahme an Natriumdodecylsulfat aus Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,0005 bis

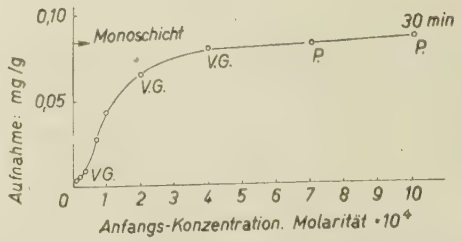


Abb. 8 Adsorption von Natrium-Dodecyl-Sulfat an Chalkopyrit (100 bis 200 Maschen). Oberfläche: 350 cm²/g
VG = Flotation sehr gut
P = Flotation schlecht

0,001 m (bei einer Immersionszeit von 30 Minuten) der Bildung einer dicht gepackten Monoschicht, wiederum im Gegensatz zur diffusen Monoschicht auf Metalloberflächen. Es trat weder eine wesentliche Änderung in der Aufnahme bei längerem Stehen ein, noch wurden irgendwelche Anzeichen einer chemischen Reaktion bemerkbar.

Die Art der Wechselwirkung dieses Sammlers mit Mineralien ist eindeutig beträchtlich verschieden von seiner Wirkung auf Metalle.

Metallische Korrosion hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, von denen Oberflächenlöslichkeit, Ionendiffusion und das Vorhandensein von Elektronen wichtig sind. Sulfidische Mineralien besitzen sicherlich eine viel geringere Löslichkeit als Oxydhäute von Metallen, jedoch entspricht — obgleich ihre Löslichkeit nach Temperung zunimmt — die Aufnahme an Natriumdodecyl-

Tabelle 1

		Natriumdodecylsulfat		Natriumdiäthyldithiocarbamat		Natriumoleat p_H 10	
		Zahl der Schichten	Flotation	Zahl der Schichten	Flotation	Zahl der Schichten	Flotation
Chalcopyrit		1,0	gut bei niedriger Konz.	14	gut	2,0 nicht erhitzt	keine Flotation
„	250° C ½ Std.			71	sehr schlecht		gute Flotation bis zu einer Monoschicht
Pyrit		0,9	gut bei niedriger Konz.	14*	mittel		
„	200° C ½ Std.			14*	mittel		
Bornit		1,0	sehr gut	11	schlecht		
„	250° C ½ Std.	0,9	sehr gut	24	sehr schlecht		
Bleiglanz		0,8	sehr gut	30	sehr gut		
„	250° C ½ Std.	0,8	sehr gut	31	sehr gut		
Carrolit		0,8	sehr gut	24	mittel		
„	250° C ½ Std.	1,0	sehr gut	84	mittel		
Kupfer		0,3	sehr gut	—	gut	2,0 nicht erhitzt	keine Flotation
„	250° C ½ Std.	0,3	sehr gut	—	gut		gute Flotation bis zu einer Monoschicht
Bronze		0,5	sehr gut	—	gut		
Zink		Reaktion	schlecht	28	schlecht		
„	250° C ½ Std.	—	—	18	nicht		

*) in n/1000 Natriumhydroxyd. In den Fällen, in denen kein konstanter Bereich auftritt, wurde die Zahl der Schichten für m/1000 Lösung berechnet.

sulfat wieder einer dicht gepackten Monoschicht. Das Fehlen chemischer Einwirkung mag der Lösung von Oberflächenionen in Äquivalenz mit Metallionen zuzuschreiben sein, so daß die Oberfläche nicht einmal einen vorübergehenden Elektronenüberschuß besitzt.

Die Anionen, die sich nach Oxydation von Mineralien lösen, wurden von Plante und Sutherland bestimmt (9).

Es ist möglich, daß Wechselwirkung von Natriumdodecylsulfat mit sulfidischen Mineralien bei starker physikalischer Adsorption oder Chemisorption langkettiger Anionen auftritt. Adsorption von Natriumionen findet wahrscheinlich ebenfalls statt, denn es gibt nur sehr wenig Anzeichen für den Austritt von Anionen aus der Mineraloberfläche (10).

Chalcopyrit (s. Abb. 8).

Flotation trat bis zu einem gewissen Grade ein, wenn $^1/_{30}$ einer Monoschicht gebildet war, und war sehr gut bei $^1/_{12}$ einer Monoschicht. Wenn schließlich eine vollständige kondensierte Monoschicht vorhanden war, nahm die Flotation ab, und bei einer Konzentration von 0,001 m war sie sehr schwach. Minerale jedoch, die 30 Minuten lang auf 250° C erhitzt worden waren, flotierten bei dieser Konzentration extrem gut. Bis jetzt konnte der Grund hierfür noch nicht sicher bestimmt werden, doch sind weitere Untersuchungen im Gange.

Pyrit.

Die Flotation von Pyrit (60 bis 200 Maschen) war bei niedrigen Konzentrationen sehr gut, doch nahm sie, wie beim Chalcopyrit, mit zunehmenden Konzentrationen ab und war bei 0,001 m fast vollständig unterdrückt. Diese Erscheinung wurde bei anderen untersuchten Mineralien nicht beobachtet und schien deshalb nicht auf die Bedeckung der Blasen zurückzuführen zu sein.

Bornit, Karrolit und Bleiglanz.

Diese Mineralien (60 bis 200 Maschen) flotierten ausnehmend gut über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich (d. h. bis zu 0,001 m). Wärmebehandlung bis zu 250° C über 30 Minuten Dauer verursachte keine Änderung (s. Tab. 1).

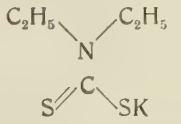
Adsorption von Cetyl-Trimethyl-Ammoniumbromid an Bronze.

Mit diesem Reagenz wurde nur eine Versuchsreihe durchgeführt. Wenn man einen molekularen Flächenbedarf von 30 Å² für Cetyl-Trimethyl-Ammoniumbromid annimmt, wurde eine Monoschicht auf Bronze im Konzentrationsbereich von 0,0002 bis 0,0005 m gebildet. Es ergab sich bei 21 stündigem Stehen kein Anzeichen einer chemischen Reaktion.

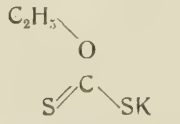
Die Flotation nahm oberhalb der Konzentration von 0,0003 m ab und hörte bei 0,0005 m (kritische Mizell-Konzentration) vollkommen auf. Eine Erhöhung der Aufnahme, die möglicherweise die Bildung einer zweiten Schicht oder die Adsorption von Mizellen anzeigt, war in diesem Konzentrationsbereich zu beobachten.

Wechselwirkung zwischen Natrium-Diäthyl-Dithiokarbamat und Metallen bzw. Mineralien.

Disubstituierte Dithiokarbamate besitzen die gleiche polare Gruppe wie Xanthogenate und sind versuchsweise als Sammler verwendet worden. Ihrer hohen Kosten wegen sind sie vom industriellen Gebrauch ausgeschlossen.



Kaliumdiäthyldithiokarbamat



Kaliumäthylxanthat

Für Untersuchungszwecke besitzen sie den Xanthogenaten gegenüber zwei Vorteile: Erstens wird bei ihrer Reaktion mit Metallionen keine ölige Komponente vom Dixanthogenat-Typ erzeugt (11); die Reaktion mit Schwermetallsalzen ist noch nicht vollständig geklärt, aber sie scheint eine einfache Umlagerung unter Bildung von Dithiokarbamaten, die schwerer löslich sind als die entsprechenden Xanthogenate, zu sein.

Zweitens gibt es hier eine einfache und präzise Abschätzungsmethode. Diese Methode, im folgenden angewendet, besteht darin, zusätzliche Kupfersulfatlösung in Anwesenheit von Akaziengummi zuzugeben und die Intensität der dadurch entstehenden Färbung mit Hilfe eines Spekker-Absorptiometers zu bestimmen. Der schwerwiegende Nachteil dieser Methode ist, daß sie nicht zwischen dem Reagens, das mit der festen Oberfläche reagiert, und dem Anteil, der mit den Ionen in der Lösung reagiert und einen Niederschlag auf der Oberfläche bildet, unterscheiden kann.

Die Adsorptionsversuche wurden sämtlich durch 30 Minuten lange Immersion eines Minerals in die Lösung und Schätzung der verbliebenen Substanzmenge in der überstehenden Lösung durchgeführt.

Die Wechselwirkung von Natriumdiäthyldithiokarbamatlösung mit Mineraloberflächen kann eine Anzahl von Prozessen umfassen.

1. Sorption kann durch Ersatz von Oberflächenanionen stattfinden, sogenannte Austauschadsorption.

Ersatz von Sulfid-Ionen durch Xanthogenate ist nie bewiesen worden, und es wird allgemein angenommen, daß, wenn er überhaupt stattfindet, die von der Oberfläche ausgetauschten Ionen Oxydationsprodukte sind, z. B. Sulfate oder Thio-Ionen.

2. Oberflächenverbindungen können sich auflösen und mit der Oberfläche reagieren und so eine unlösliche Oberflächenschicht bilden (Taggart's Löslichkeitstheorie).

3. Es kann durch physikalische Adsorption oder Chemisorption der aktiven Anionen Wechselwirkung stattfinden. Um die elektrische Neutralität aufrechtzuerhalten, müssen auch Natriumionen adsorbiert werden. Infolge der extremen Instabilität der Säure ist es unwahrscheinlich, daß sie an diesem Prozeß teilnimmt.

4. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß Abbauprodukte gebildet werden. So ist zum Beispiel bekannt, daß Xanthogenate mit Bleiglanz reagieren können, wobei sich Bleisulfid und metallisches Blei bilden.

Es wurde an Natriumdodecylsulfat gezeigt, daß nur ein kleiner Bruchteil der Oberfläche mit Sammler bedeckt sein muß, um Flotation hervorzurufen. In ähnlicher Weise hat es sich auch häufig herausgestellt, daß dasselbe für Xanthogenatsammler zutrifft und daß das Flotationsmaximum bei Vorliegen einer kompletten Monoschicht auftritt.

Wegen ihrer geringen Kettenlänge scheint es, daß gute Flotation höchstwahrscheinlich dann eintritt, wenn die zu bedeckende Oberfläche orientiert ist. Die Prozesse 2) und 3) sind wahrscheinlich zunächst für die Erzeugung von orientierten Schichten am günstigsten. Durch den Prozeß 2) erzeugte Kristallite können ebenfalls zur Bildung von orientierten Filmen — wegen der an der Oberfläche der Festkörper wirkenden Kräfte — führen.

Abgesehen von diesen Orientierungseffekten ist bekannt, daß die Porosität das Verhalten fester Oberflächen gegenüber Flüssigkeiten beeinflußt. Die Rauhigkeit der Oberfläche führt dazu, den Kontaktwinkel herabzusetzen, wenn sein tatsächlicher Wert kleiner als 90° ist, ihn aber zu vergrößern, wenn sein wahrer Wert größer als 90° ist. Wark hat ermittelt, daß der Kontaktwinkel von Mineralien, die mit Diäthyldithiokarbamat behandelt wurden, ungefähr 60° ist.

Die fünf untersuchten Mineralien (s. Tab. 1) entnahmen der Lösung beträchtlich mehr Sammler, als zur Bildung einer Monoschicht notwendig ist. Bei Kupfermineralen wurde der Oberflächenbelag bis zu einem gewissen Grade mit Chloroform extrahiert, wobei das letztere die charakteristische gelbe Farbe von Kupfer-diäthyl-dithiokarbamat zeigte.

Zusätzlich zu den Oberflächenreaktionen fanden einige Reaktionen in der Grundlösung statt, die zur Ablagerung von metallischen Salzen auf der Mineraloberfläche führten. Diese Prozesse wurden durch die angewendete Versuchstechnik nicht unterschieden.

Zwischen der Aufnahme an Sammler und dem Flotationsverhalten bestand keine direkte Korrelation. Chalcopyrit und Bleiglanz flotierten sehr gut bei Benutzung von Terpineol oder Amylalkohol als Schäumer, während Karrolit, Pyrit und Bornit unter den gleichen Bedingungen nur mäßig flotierten.

Eine typische Adsorptionskonzentrationskurve ist in Abb. 9 für Chalcopyrit angegeben (s. Abb. 9) und zeigt, daß nach Erhitzen trotz beträchtlicher Aufnahme an Natrium-diäthyl-dithiokarbamat keine Flotation des Minerals erfolgt.

Wenn man die Minerale 30 Minuten lang auf 250° erhitzt, verkleinerten sich die Oberflächen — außer bei Bleiglanz, bei denen sie sich sogar erhöhen. Pyrit wurde auf 200° erhitzt. Bei dieser Temperatur fand eine starke Schwefeldioxydentwicklung statt.

Die erhitzten Minerale mit Ausnahme von Bleiglanz nahmen mehr Sammler pro Flächeneinheit auf als die nicht erhitzten. Die

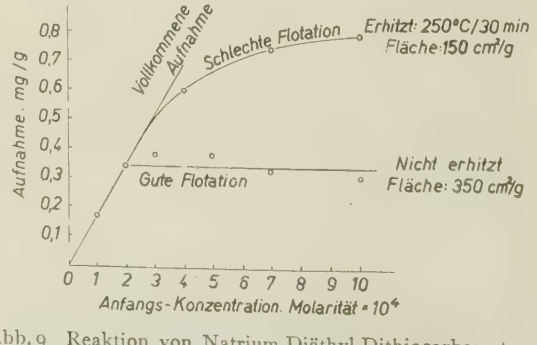


Abb. 9 Reaktion von Natrium-Diäthyl-Dithiocarbamat an Chalkopyrit (60 bis 200 Maschen), 30 min.

Aufnahme durch Bleiglanz schien unverändert zu sein. Chalcopyrit und Bornit flotierten nach dem Erhitzen jedoch sehr schlecht, obgleich die anderen Minerale sich in ihrem Flotationsverhalten kaum wesentlich geändert zu haben schienen (s. Tab. 1).

Die erhöhte Aufnahme war zweifellos einer erhöhten Löslichkeit der Mineraloberfläche zuzuschreiben. Die Anwesenheit von Sulfaten und Salzen der Thio-Säuren trägt zu dieser erhöhten Löslichkeit bei. Pyrit wurde so löslich, daß das Reagens sofort mit Ionen in Lösung reagierte und vollkommen ausgefällt wurde. Um diesen Effekt zu unterdrücken, wurden Versuche mit erhitztem Pyrit in verdünntem Alkali durchgeführt.

Die größere Aufnahme führte zu der Ablagerung einer dicken Schicht Metallsalz auf der Mineraloberfläche. Es ist möglich, daß Variationen in der Orientierung und Porosität dieser Schicht Unterschiede im Flotationsverhalten hervorrufen könnten. Beweise für diese Vermutung liegen aber bis jetzt noch nicht vor.

Möglicherweise kann auch die Permeabilität der adsorbierten Strukturen für Metallionen des Minerals maßgebenden Einfluß auf die Dicke der adsorbierten Schicht ausüben. Die Tatsache, daß verschiedene Minerale wie z. B. Chalcopyrit in Gegenwart von Xanthogenat-Schichten auf ihrer Oberfläche adsorbieren, die — im Falle eines vorerhitzten Minerals — hydrophil sind, ermöglicht eine selektive Mineralflotation aus Mineralmischungen. Es ist interessant, daß diese nicht bei Kupferpulvern stattfindet, die auf normalen oder vorerhitzten Oberflächen hydrophobe Vielfachschichten adsorbieren.

Reaktion mit Zink (Abb. 10).

Infolge der Löslichkeit von Zink tritt bei Hinzufügen von Natrium-diäthylkarbamat-Lösung beträchtliche Trübung ein. Die Bedeckung bei 0,001 m entsprach 28 Schichten, einer Menge, die unzweifelhaft auf die Ablagerung an der festen Oberfläche zurückging. Unterhalb von 0,0002 m trat keine Oberflächenreaktion ein, das Reagens reagierte nur in Lösung. Man beobachtete in diesem Bereich auch keine Flotation; diese begann erst in sehr leichtem Grade bei 0,0003 m.

30 Minuten lang auf 250° C erhitztes Zink schien etwas löslicher zu sein als unerhitztes Material. Doch war, im Gegensatz zum Verhalten der sulfidischen Minerale, die Bedeckung bei erhitztem Zink geringer (etwa 18 Schichten bei 0,001 m). Trotz dieser Aufnahme flotierte das erhitzte Zink nicht (siehe Abb. 10).

Das gestattet das Auftreten einer leichten selektiven Flotation zwischen Pulvermischungen von Kupfer und Zink mit Xanthogenaten, wobei das Kupfer nach Vorerhitzung leicht flotiert (s. Tab. 1).

Die Adsorption von Natriumoleat an Metall- und Mineral-Oberflächen.

In unmittelbarem Kontrast zu der Adsorption von Natriumdodecylsulfat in diffusen und kondensierten Monoschichten an Metallen und Mineralen und den vielschichtigen Strukturen, die durch die Adsorption von Xanthogenaten erzeugt werden, steht das Verhalten von Natriumoleat, das kontinuierlich ohne Ausbildung von Konstanzbereichen bis zur Ausbildung einer bimolekularen Schicht adsorbiert wird. Dann hört Flotation und weitere Adsorption auf (siehe Abb. 11).

Die Flotation nimmt nach und nach ab, wenn Moleküle über den für die Monoschicht erforderlichen Betrag adsorbiert werden. Die Ausbildung der bimolekularen Schicht fällt mit der kritischen Mizellkonzentration der Seifenlösung zusammen. Es

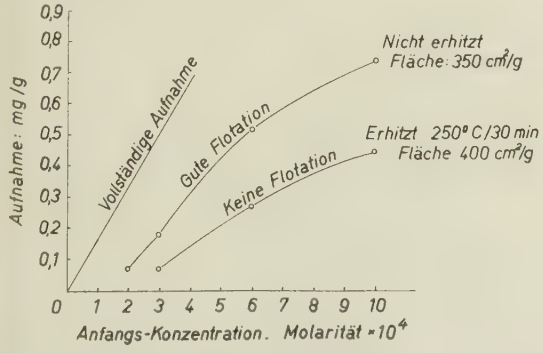


Abb. 10 Reaktion von Natrium-Diäthyl-Dithiocarbamat mit Zink (100 bis 200 Maschen). 30 min.

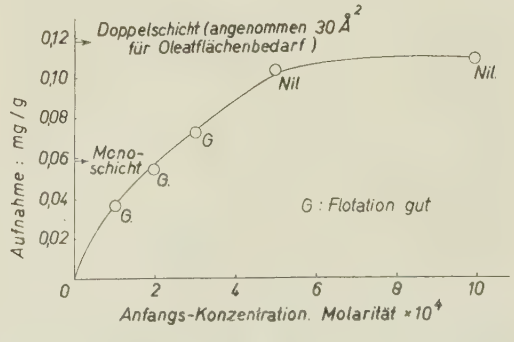


Abb. 11 Adsorption von Na-Oleat ($p_H \sim 10$) an Kupfer (100 bis 200 Maschen). Oberfläche: 350 cm²/g

scheint allgemein, daß Flotationsunterdrükkung, Adsorption bimolekularer Schichten und kritische Mizellkonzentration des Agens für alle bisher untersuchten Agentien zusammenfallen.

Die Adsorptionskonzentrationskurve für Natriumoleat an Kupfer ist den in der Literatur veröffentlichten ähnlich.

Das Auftreten von Mizellen bei sehr geringer Konzentration von Natriumoleat im Vergleich zu Natriumdodecylsulfat (0,0005 m, vgl. mit 0,006 m) kann möglicherweise das Nichtauftreten von Konstanzbereichen (Plateaus) der Adsorption im ersteren Fall erklären.

Es würde sehr interessant sein, die Adsorption von löslichen Fettsäuren in saurer Lösung an Metallen und an Mineral-Oberflächen zu untersuchen, doch hat sich bislang die exakte Bestimmung so kleiner Konzentrationsänderungen bei kurzkettigen Fettsäuren als zu schwierig erwiesen.

Zusammenfassung

Es lassen sich gewisse unmittelbare Analogien zwischen der Wechselwirkung einbasischer Metallionen und Monoschichten von Flotationsagentien, die unlösliche starre Filme erzeugen, und der selektiven Flotation von Metallen und Mineralien durch dieselben Agentien aufstellen.

Etwaige Variable wie z. B. das p_H zur Bildung der basischen Metallionen, Größe und Gestalt der Agens-Moleküle und der Metallionen, und die Löslichkeit der Metallseifen, können sämtlich ausgenutzt werden, um Selektivität bei der Flotation zu erzeugen.

Es wurde die Adsorption der in den Langmuirfilmversuchen an Metallen und Mineralpulvern verwendeten Agentien quantitativ untersucht. Hierzu waren Bestimmungen der Pulveroberflächen und Messungen kleiner Konzentrationsänderungen der Lösungen der Flotationsmittel nötig.

Drei deutlich unterschiedene Adsorptionstypen lassen sich nachweisen.

1. Die Adsorption von Natriumdodecylsulfat an Metallen wie Kupfer in diffuser Monoschicht, die über einen Konzentrationsbereich konstant bleibt, in dem keine weitere Adsorption stattfindet. Nach Überwindung einer Energieschwelle kommt es zu einer Vergrößerung der Adsorption bis zur Doppelschicht, die mit der kritischen Mizellkonzentration des Agens zusammenfällt.

2. Die Adsorption von Natriumdodecylsulfat an Mineralen wie Chalcopyrit, als kondensierte Monoschicht, die über einen Konzentrationsbereich, in dem keine weitere Adsorption stattfindet, konstant bleibt. Nach Überschreitung einer Energieschwelle kommt es bis zur Doppelschichtbildung bei der kritischen Mizellkonzentration.

3. Graduelle und kontinuierliche Adsorption, entsprechend der Konzentration des Agens in Lösung und der Immersionszeit, z. B. im Falle: Natriumdodecylsulfat an Zinkpulver. Dieser Adsorptionsprozeß zeigt keinen Bereich der Konstanz. Ein ähnlicher Prozeß findet bei der Adsorption von Xanthogenaten an Metall- oder Mineraloberflächen statt, doch tritt ein Konstanzbereich auf, nachdem eine große Zahl von Monoschichten adsorbiert ist.

4. Einen ungewöhnlichen Ausnahmefall stellt die Adsorption von Natriumoleat an Metall- und Mineraloberflächen dar, bei denen graduelle Adsorption bis zur Doppelschicht bei der kritischen Mizellkonzentration der Seife eintritt. Die Flotation findet nur statt, wenn $^1/_{15}$ der Oberfläche des Metalls oder des Minerals mit Agens bedeckt ist, das sich in Gestalt einer Monoschicht anlagert. Die Bedeckung mit Luftblasen tritt über einen Konzentrationsbereich ein, in dem Adsorptionskonstanz herrscht und das Agens sich an der Luft-Wasser-Grenzfläche anstatt an der Oberfläche der festen Substanz sammelt. Die Flotation wird in dem Konzentrationsbereich gestört, in dem die zweite Monoschicht adsorbiert wird, und vollkommen gestoppt, wenn eine kondensierte Doppelschicht, erreicht bei der kritischen Mizellkonzentration des Agens, gebildet ist.

Vorerhitzung (Temperung) von Metallen und Mineralien beeinflußt hinsichtlich Adsorption und Flotation nicht die Typen 1 und 2, aber sie hat großen Einfluß auf den Typ 3, bei dem nach Erhitzen der festen Substanz hydrophile Vielfachschichtenstrukturen des Flotationsmaterials sich auf der festen Substanz bilden können. Dies erlaubt selektive Flotation; zur Zeit kann noch keine Ursache für dieses Phänomen angegeben werden.

Wir sind Dr. G. A. Wolstenholme und Dr. J. G. N. Thomas für die Hilfe bei den Versuchen sehr zu Dank verpflichtet, ebenso wie der Rhokana Corporation, die diese Arbeit ermöglichte.

Literatur

1) Wolstenholme, G. A. und J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **46**, 475 (1950).

1a) Wolstenholme, G. A. u. J. H. Schulman, Trans. Faraday Soc. **47**, 788 (1951).

2) Schulman, J. H. und M. Z. Dogan, British Soc. of Rheology. Exeter Conference, Sept. 1951.

3) Thomas, J. G. N. und J. H. Schulman, unpublished.

4) Hutchinson, E., Trans. Faraday Soc. **63**, 439 (1947).

4a) Greenhill, E. B., Trans. Faraday Soc. **45**, 625 (1949).

5) Epton, S. R., Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).

6) Lottermoser, A. und F. Pushel, Kolloid-Z. **63**, 175 (1933).

7) Holness, H. und T. K. Ross. J. App. Chem. **1**, 158 (1951).

8) Bengough, G. D., A. R. Lee und F. Wormwell. Proc. Roy. Soc. **A 131**, 494 (1931).

9) Plante, E. C. und K. L. Sutherland, A. I. M. E. Tech. Pub. No. 2297 (1948).

10) Cook, M. A. und J. C. Nixon, J. Phys. Coll. Chem. **54**, 445 (1950).

11) Delepine, M., Comptes rendu **146**, 981 (1908).

12) Wark, I. W. und A. B. Cox, Trans. A. I. M. E. **112**, 267 (1934).

13) Harkins, W. D. und G. Jura, Colloid Chemistry, Alexander, Band **5** u. **6**.

Diskussionsbemerkungen:

H. Erbring (Köln). Ich möchte Herrn Schulmann fragen, ob seine Vorstellungen über den Mechanismus an der Grenzfläche des Metall- bzw. Erzteilchens zwanglos auch die Erscheinung erklären können, daß man mitunter doch sehr viel weniger an Fettsäure zur Flotation benötigt, als zur Ausbildung einer Monoschicht erforderlich wäre.

H. Theile (Hannover). Ich möchte fragen, ob die bei den Elektrolytlösungen gefundenen charakteristischen Abstände etwa gleich den Ionenabständen in den Gittern der flotierten Mineralien seien. Wenn dies nicht der Fall ist, müsse man wohl annehmen, daß die Kristalloberfläche mit einer Schicht überzogen sei, die im Aufbau dem angenommenen Netzwerk auf den Lösungen entspricht.

Ph. Siedler (Frankfurt/M.). Ich kann die Frage des Herrn Theile, ob der Gitterbau des Erzes und des absorbierenden Sammlers in gewisse Beziehungen zueinander gebracht werden können, mit einem Hinweis auf den Vortrag, der von Rudolf Bachmann (Kaliforschungsstelle, Hannover) bei der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute in Hamburg am 31. 8. 51 gehalten wurde und voraussichtlich in der Ztschr. f. Erzbergbau und Metallhüttenwesen veröffentlicht werden wird beantworten. R. Bachmann hat bei Arbeiten über die Flotation der Kalisalze zunächst gefunden, daß die wasserfreien Bromide und Iodide des Natriums mittels langkettiger Fettamine flotierbar sind, während ihre Dihydrate nicht zum Aufschwimmen gebracht werden können. Diese werden dagegen bei Temperaturen über 50,7° (NaBr), bzw. 64,3° (NaI) flotierbar, weil in diesem Intervall des Zustandsdiagramms der Systeme $NaBr - H_2O$, bzw. $NaI - H_2O$ nur ihre Anhydride beständig sind. Für die Adsorption ist demnach nicht die chemische Zusammensetzung, sondern der Kristallgitterbau der Salze maßgebend. Weitere Untersuchungen an einer Reihe anderer Alkali-Halogenide, -Sulfate, an Alaunen und Doppelsalzen haben dann gezeigt, daß zwischen Adsorbens und Adsorbendum eine Übereinstimmung des Gitterbaues, und zwar des Anionenabstandes, innerhalb einer Toleranz von etwa 20%, die eben noch durch Deformation der zu absorbierenden Molekeln ausgeglichen werden kann, bestehen muß. Dieser Befund erklärt u. a. auch die Beobachtung, daß KCl (Anionenabstand 4,44 Å) von Octadezylamin (Kantenlänge 5,40 Å) zum Aufschwimmen gebracht wird (Abweichung des Gitterabstandes 17,8%), während NaCl (Anionenabstand 3,98 Å; Abweichung 26,3%) in den Bergen bleibt. — Die Intensität des Sammlers muß dabei groß genug sein, um die den Kristall umgebende Hydratwolke zu durchstoßen. Sie muß größer sein als die Summe der Gitterenergie und der Lösungswärme des Kristalls.

Die vom Vortragenden behandelte Frage, ob bei der Adsorption des Sammlers reversible physikalische, oder irreversible chemische Adsorption, oder auch chemische Reaktion stattfindet, ist dahin zu beantworten, daß nach den Befunden Siedlers und seiner Mitarbeiter bei der Adsorption der Xanthate an Metallsulfiden reversible Adsorption des Xanthat-Ions stattfindet, die z. B. durch Behandlung mit Alkohol aufgehoben werden kann, ohne daß Pb in Lösung geht. (Die Chemie, **56**, 317 (1947)).

Ebenso wurde von Ph. Siedler und E. Wagner (Metall und Erz, **35**, Heft 5 (1938) nachgewiesen, daß der bei der Flotation von Kalkspat und Flußspat mit Natriumoleat sich bildende hydrophobe Film auf reversibler Adsorption des Oleat-Anions und nicht auf der Entstehung fettsaurer Erdalkalisalze beruht.

G. Hüttig (Graz). Der Vorstellungskreis des Herrn Vortragenden und die von Herrn Dr. Siedler genannte Bachmannsche Theorie haben ihr Analogon auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse in der Multiplett-Theorie von Balandin.

H. Hoyer (Leverkusen). Die von Herrn Bachmann angegebene Toleranzgrenze entspräche der Toleranzgrenze bei orientierten Aufwachsungen von Kristallen auf Kristallen, die etwa 15% beträgt.

P. Ekwall (Åbo, Finnland). Im Physikalisch-chemischen Institut der Åbo Akademie sind nach dem Kriege systematische Untersuchungen über die p_H- und die Aluminiumionen-Wirkung auf Monoschichten von Fett- und Harzsäuren ausgeführt worden. Einiges von den Resultaten ist schon in Vorträgen und Aufsätzen veröffentlicht worden. (P. Ekwall, Vortrag an der Jahresversammlung der Finnischen Papier-Ingenieure, 21. April 1950 in Helsingfors; H. Bruun, Vortrag an der VII. Nordischen Chemikertagung Aug. 1950 in Helsingfors; P. Ekwall, Vortrag vor Svenska Kemistsamfundet, Stockholm, 22. Febr. 1951; P. Ekwall und H. Bruun, Papper och Trä (1950); P. Ekwall, Svensk Kemisk tidskrift (1951); H. Bruun, Acta Chem. Scand. Im Druck) Über diese Arbeiten werde ich morgen auf dieser Tagung sprechen. Jetzt will ich nur die Aufmerksamkeit auf einige Resultate richten, welche den außerordentlich interessanten Vortrag von Prof. Schulman berühren.

Wir haben u. a. Myristinsäuremonoschichten sehr eingehend untersucht. Während Herr Schulman die Wirkung mehrerer verschiedener Metall-Ionen auf die Myristinsäuremonoschicht, aber von jedem Metall nur eine Konzentration, untersucht hat, haben wir allein die Wirkung der Al-Ionen aber diese sehr eingehend und zwar im ganzen Konzentrationsgebiet von etwa 10^{-8} m bis zu 10^{-1} m studiert. Wie zu erwarten, wurde gefunden, daß sowohl der niedrigste p_H-Wert bei welchem die Beeinflussung der monoschicht seitens der Al-Ionen mit der Oberflächenwaage beobachtet werden kann, wie derjenige p_H-Wert, bei welchem die Reaktion einen gewissen Abschluß erreicht hat, von der Al-Ionenkonzentration abhängig ist. Der Anfang der Reaktion verschiebt sich von p_H 3,45 zu p_H 2,75 und der erwähnte Endpunkt von etwa p_H 4,8 zu etwa p_H 3,5, wenn die Al-Ionenkonzentration der unterliegenden Lösung von 10^{-5} m zu 10^{-2} m gesteigert wird. Bei derjenigen Al-Konzentration, $5{,}10^{-4}$ m, welche Herr Schulman untersucht hat, haben wir die ersten Zeichen einer Beeinflussung der Monoschicht schon bei p_H 3,0 beobachtet; bei etwa p_H 3,9 scheint die Monoschicht Myristinsäure und Aluminium schon in demselben Verhältnis, wie in einem Aluminiumdimyristat zu enthalten; die Reaktion geht aber weiter und bei etwa pH 4,2, wenn sie spätestens einen gewissen Abschluß erreicht zu haben

scheint, ist die Monoschicht aus dibasischem Aluminiummonomyristat aufgebaut. Zwischen p_H 3,9 und 4,2, parallel mit dem Einbauen von mehr Aluminium in der Monoschicht, wird diejenige Area größer, welche jede Molekel in kondensierter Monoschicht beim Druck Null beansprucht. Unserer Erfahrung nach scheidet sich $Al(OH)_3$ erst bei etwa p_H 4,45 ab.

Die experimentellen Resultate Schulmans und die unsrigen scheinen, wo sie direkt vergleichbar sind, im großen und ganzen miteinander zu übereinstimmen. Diejenigen vorhandenen Unterschiede können möglicherweise auf verschiedene Versuchstechnik zurückgeführt werden.

Die Deutung der Resultate scheint doch in einigen Punkten verschieden zu sein. So scheint Herr Schulman, wenn ich seine Aussagen recht verstanden habe, der Auffassung zu sein, die Reaktion zwischen Monoschicht und Aluminiumionen würde mit der Bildung eines Aluminiumdimyristats beendet sein. Er scheint den Metallioneneinfluß bei denjenigen p_H-Werten, welche hier in Frage kommen, hauptsächlich, als eine Wirkung seitens kolloider Aggregate basischer Metallionen auf die Dipole der undissoziierten Karboxylgruppen aufzufassen (Typus B in Schulmans schematischer Darstellung). Doch scheint bei so hohen p_H-Werten wie 4,5 auch mit der Wechselwirkung gerechnet zu werden zwischen Aggregaten basischer Al-Ionen und Myristatanionen, welche durch die Ionisation der Monoschicht entstanden sind. — Wir konnten aber auf reinem Wasser eine Ionisation der Myristinsäuremonoschicht erst oberhalb p_H 5,3 nachweisen (Schubflächen-Kurven). Wenn man aber Myristinsäure auf Kaliumaluminiumsulfatlösungen zwischen pH 3,5 und 4,3 mehrmals nacheinander spreitet und die Monoschichtsubstanz jedesmal abschäumt, sinkt der p_H-Wert der Lösung. Aus diesen und anderen Gründen neigen wir zu der Auffassung, daß die Metallwirkung von Anfang an darin besteht, daß die Metallionen, in unserem Falle die basischen Al-Ionen, durch eine Austausch-Adsorption Wasserstoffionen aus der Myristinsäuremonoschicht freimachen und hierdurch wirkliche basische Al-Salze der Myristinsäure gebildet werden. Bei der Kompression der Monoschichtsubstanz nähern sich dann die OH-Gruppen der basischen Al-Ionen einander derart, daß Möglichkeit zur Bildung von OH-Brücken innerhalb der Monoschicht geschaffen wird. Das Entstehen derartiger Querbindungen erklärt die hohe Stabilität und die außerordentliche Zähigkeit dieser Monoschichten. Es scheint uns fraglich, ob größere basische Al-Ionenaggregate, und vor allem solche kolloider Dimensionen, in frisch bereiteten Aluminiumsulfatlösungen bei diesen verhältnismäßig niedrigen p_H-Werten vorkommen. Oberhalb derjenigen p_H-Grenze, bei welcher $Al(OH)_3$ ausfällt, kommen aber solche Aggregate sicher vor, wenn die Abscheidung des Hydroxydes vermieden wird, und sie machen sich unserer Erfahrung nach deutlich in dem Verlauf der Schub-Flächen-Kurven bemerkbar.

Die schönen Untersuchungen von Herrn Schulman scheinen mir auch für manche biologischen und medizinischen Probleme von der gleichen Bedeutung zu sein wie für die Beherrschung der Flotation. Ich erinnere nur an die Ähnlichkeit von Phagocytose und Flotation, auf die ich schon bei unserer letzten Tagung hingewiesen habe. Bei der Ablagerung und Speicherung fester Teilchen in bestimmten Organen scheint mir die Struktur der Oberflächen eine Rolle zu spielen. Auch für die Entstehung der Silikose möchte ich als ersten Schritt eine orientierte Anlagerung von Eiweißmolekülen auf dem Gitter der Quarzoberfläche annehmen und als deren Ursache die geometrische Übereinstimmung von Gitterabständen beider Partner betrachten. Eine ganze Reihe biologischer Probleme wird sich besser lösen lassen, wenn wir die Vorgänge an Oberflächen berücksichtigen, die sich eingrenzen lassen etwa zwischen Langmuir-Harkins-Orientierung und orientierten Verwachsungen.

J. L. v. Eichborn (Karlsruhe). Daß die Erscheinung selektiver Adsorption an kristallisierten Grenzflächen mit der Anpaßbarkeit der adsorbierten Bausteine hinsichtlich der erstrebten Bauordnung eng verknüpft ist, wird auch durch die Beobachtungen über „orientierte Aufwachsungen" bei Kondensation aus Dampf oder galvanischen Abscheidungen aus Elektrolytlösungen nahegelegt (vgl. A. Neuhaus, Naturwiss. **37**, 374 (1950); Angew. Chem. **62**, 147 (1950)), sowie einschlägige Vorträge (Pawlek, Raub) und Diskussion auf der Tagung „Elektrochemische Vorgänge an metallischen Grenzflächen" der Dt. Bunsengesellschaft, Z. f. Elektrochem. (1951), ref. Kolloid-Z. **119**, 167 (1950). Am Inst. f. Grenzflächenforschung, Univ. Halle, waren etwa 1944 in Hinsicht auf die Adsorption von Dipolbildnern aus organischen Lösungen an Metallen Untersuchungen vorbereitet, welche gerade auch solche Effekte erfassen sollten. Zum Unterschied von der bisher im allgemeinen im Vordergrund der Betrachtung stehenden einfachen „Adsorption als Verdichtung", die man schlechthin zwischenmolekularen „Packungskräften" zuzuschreiben hat, sollte man hier vielleicht von „Adsorption als (Grenzflächen-) Ordnung" sprechen, die „Ordnungskräften" zuzuschreiben ist. Die selektive Ordnungsadsorption bildete dann den Übergang zur (chemischen) polaren (Austausch-) Adsorption und Ausbildung von Hauptvalenzverbindungen in topochemischer Grenzflächenreaktion. Eine bloße Verdichtungsadsorption führt wohl auch zu einer gewissen „Nahordnung in Solvatschichten", bildet jedoch den Übergang zu (physikalischen) flüssigen Lösungen.

Während die Festflächen-Fernordnungsadsorption sich durch eine besondere „Festigkeit" auszeichnen sollte, dürfte die Solvat-Nahordnungsadsorption mehr zu besonderer „Hochgradigkeit oder Zähligkeit", u. U. in mehr als einmolekularer Schicht (s. zum Vortrag Ubbelohde) tendieren. Das ist zu bedenken, wenn man das doppelsinnige Wort „Stärke der Adsorption" gebraucht, welches sowohl „Adsorptionsfestigkeit" wie „Adsorptionszähligkeit" oder auch „-menge" (bezogen auf die Größe der Grenzfläche) bedeuten kann. Weitere Beziehungen zu den starren und flüssigen Zuständen der Langmuir-Filme liegen nahe. Zum Vergleich mit den Lösungskonzentrationen-Adsorptionsmengen-Isothermen aus wäßriger Lösung sei noch auf den von K. L. Wolf und Mitarbeitern entdeckten Rückgang der Adsorptionsmenge mit zunehmender Konzentration von Dipolbildnern aus organischem, unpolaren Lösungsmittel infolge von Doppel- und Mehrfachmolekülbildung (Rückgang der Dissoziation in Dipol-Einfachmoleküle) hingewiesen (vgl. H. Dunken, I. Fredenhagen, K. L. Wolf, Kolloid-Z. **95**, 186 (1941), K. L. Wolf, Die Chemie **55**, 295 (1942), R. Ramsauer u. K. L. Wolf, Chem. Ing. Techn. **1949**, 216); der Effekt fand

neuerdings unerwartete Verwertung für Konstruktionen ferromagnetischer Suspensionen für nachrichtentechnische Zwecke (Z. angew. Physik **3** (1951) 9, Arch. Elektr. Übertragung **5** (1951) 67) durch H. H. Rust.

Ich möchte den Herrn Vortragenden zum Schluß nach dem von ihm vermuteten geschwindigkeitsbestimmenden Faktor in den gefundenen Zeitabhängigkeiten der Adsorptions- und Grenzflächenreaktionsvorgänge fragen? Es könnte, wie nach Rechnungen und Messungen über die Einstellgeschwindigkeit der Oberflächentension von oberflächenaktiven Lösungen kürzlich gefunden (Bartholomé u. K. Schäfer Melliands Textilber. 31, 487 (1950)). und mit empirischen Kurven über die „Netzgeschwindigkeit" in überraschende Übereinstimmung gebracht (H. Lange, Kolloid-Z. **121**, 130 (1951)), an der langsamen Diffusion durch die anfänglich rasch an oberflächenaktiver Substanz verarmte oberflächennahe Flüssigkeitsschicht liegen. Es könnten aber auch ähnliche Einstellschwierigkeiten der Dipole usw. wie bei einer Kondensation von Molekülen aus dem Dampf vorliegen, durch welche z. B. der Kondensationskoeffizient (Bruchteil der kondensierenden, auftreffenden Dampfmoleküle) von Wasser weit unter 1 herabgedrückt ist (mit entsprechenden Folgen für den Stoffaustausch an Grenzflächen, z. B. für die Verdampfungsgeschwindigkeit im Gleichgewicht mit der Dampfphase). Im letzteren Fall dürften sich nicht so einfache Zusammenhänge zwischen Einstellzeiten der Oberflächentension von Netzmittellösungen und „Netzzeiten" ergeben wie oben erwähnt. In der Tat deuten noch nicht veröffentlichte, hiervon abweichende Untersinkzeiten von Pulvern auf Netzmittellösungen nach Messungen von Krüger in der Karlsruher Forschungsstelle f. Feuerlöschtechnik darauf hin, daß auch individuelle Reaktionen zwischen Netzmittel und Pulveroberfläche diese Zeiten mitbeeinflussen.

Aus dem Institute Pasteur, Service de Chimie-Physique, Paris

Die nicht-Newtonsche Oberflächenviskosität*)**)

Von M. Joly

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. September 1951)

Einführung

Das Studium der mechanischen Eigenschaften von Oberflächenfilmen, insbesondere ihr Fließverhalten, erlaubt, die rheologischen Größen von zweidimensionalen Systemen zu bestimmen, z. B. die Viskosität monomolekularer unlöslicher Filme. Diese Viskosität kann Newtonsch oder nicht-Newtonsch sein. Im übrigen gibt uns die Messung der Oberflächenviskosität sehr empfindliche Methoden zum Studium von Struktur und molekularen Wechselwirkungen an die Hand.

Die Meßmethoden

Die wichtigsten Methoden zur Messung der Oberflächenviskosität von Filmen, gespreitet auf Wasser, sind: das Fließen durch einen kapillaren Kanal, die gedämpfte Schwingung eines Ringes, die gleichförmige Rotation eines Ringes. Es sei kurz das Prinzip für diese drei Methoden angegeben.

a) Kapillares Fließen.

Wenn zwei Filme derselben Substanz, aber von verschiedener Oberflächenkonzentration, mittels eines kapillaren Kanals kommunizieren, beobachtet man ein Fließen von der Oberfläche mit größerer Konzentration zu der Oberfläche mit geringerer. So besteht die Möglichkeit, die Fließgeschwindigkeit zu messen und die entsprechende Oberflächenviskosität zu ermitteln. Die Beschreibung des Viskosimeters durch einen Kanal sowie die dazugehörige Theorie und Berechnung des Viskositätskoeffizienten ist an anderer Stelle mitgeteilt (1,2). Abb. 1 gibt schematisch die Apparatur wieder. Der Viskositätskoeffizient μ und die geflossene Menge Q hängen durch die folgende Gleichung zusammen:

$$Q = \frac{\Delta p}{L A \lambda}\left[D - 2\sqrt{\frac{\mu}{A\lambda}}\, th \sqrt{\frac{A\lambda}{\mu}}\,\frac{D}{2}\right] \qquad (1)$$

in der D die Breite des Kanals, L seine Länge, Δp die Druckdifferenz zu beiden Seiten, λ den Viskositätskoeffizienten vom Wasser und A eine Funktion von D darstellt, deren numerische Werte

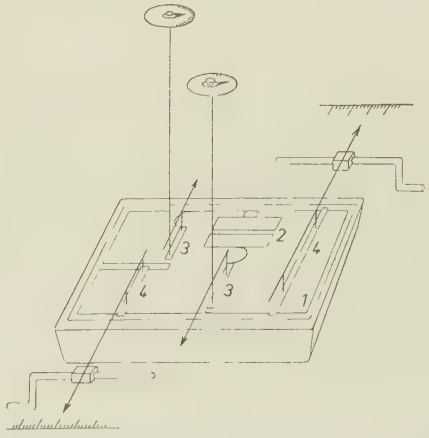


Abb. 1 Kapillar-Oberflächenviskosimeter. 1. Schwimmender Rahmen, 2. Kanal, 3. Oberflächenmanometer, 4. Barrieren

*) Vorgetragen auf der Tagung der Kolloid-Gesellschaft am 29. u. 30. Sept. 1951 in Köln.

**) Übersetzt von F. H. Müller, Marburg/L.

empirisch bestimmt wurden. (Für D = 0,066 cm, 0,117, 0,265, 0,382, ∞ hat man die Werte A = 14,05, 11,9, 6,8, 5,2, 3,125). Der Fall des tiefen Kanals wurde von Harkins und seinen Mitarbeitern bearbeitet (3 bis 7).

b) Gedämpfte Schwingungen.

Die Methode von Coulomb läßt sich auch für monomolekulare Filme verwenden. Wenn man auf einer Wasseroberfläche eine an einem Torsionsdraht hängende Anordnung schwingen läßt, beobachtet man eine Dämpfung der Schwingung, die von der Art und Konzentration des Oberflächenfilms abhängt; damit ergibt sich die Möglichkeit, die Oberflächenviskosität zu messen. Diese Methode wendeten Langmuir, Harkins und ihre Mitarbeiter an (4, 8, 9). Ich habe die Empfindlichkeit dieser Methode erheblich erhöhen können, indem ich einen engen auf der Oberfläche schwimmenden Ring gebrauchte (2, 10). Die Abb. 2 gibt das Schema der Anordnung. Die Oberflächenviskosität μ errechnet sich aus

$$\mu = \frac{\sqrt{I\Gamma}}{2\pi} \frac{R_2^2 - R_1^2}{R_1^2 R_2^2} \left[\frac{\Delta}{\sqrt{7{,}4 + \Delta^2}} - \frac{\Delta_0}{\sqrt{7{,}4 + \Delta_0^2}} \right] \quad (2)$$

in der Γ der Torsionsmodul des Fadens ist, I das Trägheitsmoment der schwingenden Anordnung, R_1 der Radius des beweglichen Ringes und R_2 derjenige des festen Ringes, Δ_0 das Dekrement ohne Film und Δ das Dekrement mit Film.

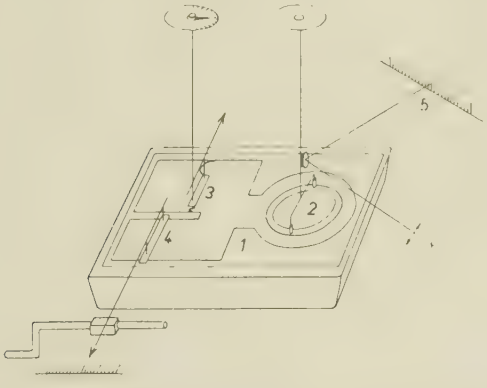


Abb. 2 Oszillations-Oberflächenviskosimeter. 1. Schwimmender Rahmen, 2. Beweglicher Ring, 3. Oberflächenmanometer, 4. Barriere, 5. Lichtzeiger

c) Gleichförmige Rotation.

Das Drehmoment, das auf ein Messystem bei gleichförmiger Bewegung auf einer Wasserfläche ausgeübt wird, hängt von der Natur und der Konzentration des auf dieser gespreiteten Filmes ab. Eine erste ungefähre Anwendung der Methode von Couette datiert aus dem Jahre 1938 (11). Mit Dervichian und Chaminade (12) haben wir diese Methode vervollkommnet, die eine bemerkenswerte Empfindlichkeit zeigt. Abb. 3 zeigt die verwendete Apparatur schematisch. Die Oberflächenviskosität μ wird hierbei durch die Beziehung gegeben:

$$\mu = \frac{\Delta\Gamma t}{8\pi^2} \frac{R_1^2 - R_2^2}{R_1^2 \cdot R_2^2} \quad (3)$$

in der t die Umlaufszeit des beweglichen Ringes ist, Γ das Drehmoment, das dem Zeigerausschlag des Apparates von 1 Grad entspricht,

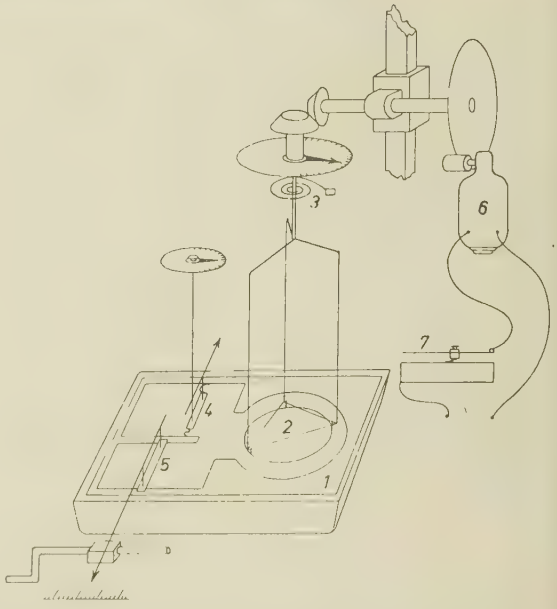


Abb. 3 Rotations-Oberflächenviskosimeter. 1. Schwimmender Rahmen, 2. Beweglicher Ring, 3. Gegenfeder, 4. Oberflächenmanometer, 5. Barriere, 6. Motor, 7. Widerstand

Δ die Differenz der Zeigerstellung in Graden für den gleichen Geschwindigkeitsgradienten in Gegenwart und in Abwesenheit des Filmes. R_1 ist der Radius des beweglichen Ringes und R_2 der Radius des festen.

Die Anwendungs- und Meßbereiche der drei angegebenen Methoden sind ziemlich unterschiedlich. Die Methode des kapillaren Fließens ist wohl die empfindlichste, aber sie ist nur für Oberflächenflüssigkeiten von Bedeutung, die nicht sehr vom Newtonschen Verhalten abweichen. Die Methode der gedämpften Schwingungen ist brauchbar am ehesten für die sehr viskosen Filme, die doch keine sehr großen Abweichungen vom Newtonschen Verhalten zeigen. Die Methode der gleichförmigen Rotation, obwohl vielleicht die unempfindlichste, hat den Vorteil, daß sie die Messung der Oberflächenviskosität für gut definierte Werte des Geschwindigkeitsgradienten erlaubt und präzise Untersuchungen der nicht-Newtonschen Filme gestattet.

Die physikalische Bedeutung und der allgemeine Charakter der Oberflächenviskosität

Der Koeffizient der Oberflächenviskosität μ ist (per definitionem) derartig definiert, daß in der Nachbarschaft eines Punktes m (x, y) des monomolekularen Films dessen Geschwindigkeit u (x,y) ist, das kleine Flächenelement dxdy einen viskosen Widerstand gleich $\mu \frac{\delta^2 u}{\delta y^2} dxdy$ erfährt (1, 2).

Die dargelegten Meßmethoden gestatten, mehr oder weniger direkt die Resultate dieses viskosen Widerstandes in der Filmebene für die gesamte dem Fließen unterworfene Oberfläche zu bestimmen.

Eine Tatsache, die zuerst auffällt, ist der hohe Wert der Oberflächenviskosität im Vergleich zu den Werten, die man beim dreidimensionalen Fließen von Flüssigkeiten findet (13). Tatsächlich ist μ nicht der übliche Viskositätskoeffizient für eine Oberfläche von 1 cm^2 wie im Falle gewöhnlicher Flüssigkeiten; er ist auf das Quadrat von 1 cm Kantenlänge bezogen, dessen Höhe der mittleren Höhe ε des Filmes entspricht. (Mit anderen Worten: die Dimensionen von μ sind: $g\,sec^{-1}$, während die von λ $g\,cm^{-1}\,sec^{-1}$ sind.) Daher liegen die Größenordnungen von μ zwischen 10^{-6} und 1, was dreidimensionalen Viskositätskoeffizienten zwischen 10 und 10^7 Poisen entspricht. Nun hat das experimentelle Studium der mechanischen Wirkungen zwischen dem monomolekularen Film und dem tragenden Wasser (14, 15) gezeigt, daß der Film und sein Träger ohne Gleiten fest aufeinander haften, d. h. daß die Moleküle des Films fest auf dem Wasser verankert sind. Daraus folgt, daß die gemessene Oberflächenviskosität der Viskosität des Systems Film plus oberste Molekülschicht des Wassers entspricht. Ich habe gezeigt (16), daß die scheinbare Oberflächenviskosität proportional dem Produkt $\mu_e \cdot \mu_c$ ist, wobei μ_c die Viskosität darstellt, die dem monomolekularen Film ohne Träger entspricht, und μ_e der ersten Lage von Wassermolekülen allein (μ_e kann dabei ein für allemal berechnet werden). Deshalb ist bei der gleichen molekularen Fläche und bei der gleichen Temperatur die dem Film entsprechende Viskosität μ_c proportional zur gemessenen Oberflächenviskosität μ.. Die Berechnung zeigt, daß es die streng mit den polaren Gruppierungen des Films verbundenen Wassermoleküle sind, die die Beweglichkeit beträchtlich herabsetzen. Auf drei Dimensionen zurückgeführt, sind die gefundenen Werte für die eigentliche Viskosität der Filme (zwischen 10^{-4} und 10^3 Poisen) sehr häufig kleiner als die der Volumen-Viskosität der gleichen Substanzen.

Es ist gerade der Beitrag der ersten Wasserschicht zur Oberflächenviskosität, der den Sinn der Variation von μ mit dem molekularen Flächenbedarf σ (der Fläche, die auf der Wasseroberfläche für jedes unlösliche Molekül des Filmes durchschnittlich verfügbar ist) verstehen läßt. Tatsächlich zeigt die Erfahrung, daß die Viskosität mesomorpher Filme wächst, wenn man sie komprimiert, wie bei den flüssigen Filmen, und die der gasförmigen Filme bei Kompression abnimmt (zur Charakterisierung der verschiedenen physikalischen Zustände der Filme siehe 17 und 18). Nun entspricht die Arbeit zur Verschiebung von Molekülen im Film einer Summe von Termen, die in erster Näherung wie σ^{-3} und $\sigma^{-\frac{3}{2}}$ varieren, während die Platzwechselarbeit des jedem Filmmolekül anhaftenden Wassers beinahe linear mit σ wächst. Daraus folgt, daß μ eine abnehmende Funktion von σ für alle kleinen Werte von σ ist und eine wachsende Funktion von σ für alle großen.

Die größte Zahl experimenteller Daten über die Oberflächenviskosität wurde für aliphatische Verbindungen (11, 13, 19, 20) und für Eiweiße (19, 21, 22, 23) veröffentlicht, und man hat daraus detaillierte Schlüsse über die Struktur der monomolekularen Filme gezogen (16, 22, 24, 25). In Tab. 1 sind einige Beispiele für die Variation der Oberflächenviskosität μ als Funktion des Oberflächenschubs p für den Fall Newtonscher Filme zusammengestellt. Das Verhalten der monomolekularen Filme

Tabelle 1

Variation der scheinbaren Oberflächenviskosität als Funktion des Oberflächendruckes

1) Gasförmige Filme

Tricaproïn auf H_2O bei 20° C

p (in Dyn) =	1	2	3	4	5	7	10	15
$\mu \cdot 10^4$ =	3,6	2,05	1,75	1,16	0,5	0,335	0,19	0,065

Tricaprylin auf H_2O bei 20° C

p =	0,5	1	2	3	4	5	10	15
$\mu \cdot 10^4$ =	8,1	2,75	1,38	0,91	0,82	0,74	0,68	0,56

11-Oxyäthylstearat auf H_2O bei 20° C

p =	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\mu \cdot 10^4$ =	5	1,6	0,825	0,495	0,36	0,29	0,36	0,31	0,29

2) Flüssige Filme

Oleinsäure auf HCl 1/100^n bei 17° C

p =	2	5	8	10	15	20
$\mu \cdot 10^4$ =	1,68	1,48	1,43	1,05	0,38	0,07

Myristinsäure auf HC 1/100^n bei 22° C

p =	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\mu \cdot 10^4$ =	1,52	1,43	1,18	1,11	1,01	0,9	0,81	0,73	0,65	0,5

Tricaprin auf H_2O bei 19°5 C

p =	1	2	3	4	5	10	15	20
$\mu \cdot 10^4$ =	1,28	1,1	0,99	0,82	0,82	0,78	0,75	0,73

Trilaurin auf H_2O bei 22° C

p =	1	2	4	5	7	10
$\mu \cdot 10^4$ =	1,4	1,26	1,18	1,05	0,96	0,75

Triolein auf H_2O bei 20° C

p =	1	2	3	4	5	6	8
$\mu \cdot 10^4$ =	1,43	1,43	1,38	1,38	1,31	1,21	0,91

p =	10	12	14
$\mu \cdot 10^4$ =	0,63	0,44	0,31

Triricinolein auf H_2O bei 20° C

p =	1	4	5	7	8	10
$\mu \cdot 10^4$ =	1,11	1,11	0,91	0,68	0,44	0,335

p =	12	15	17	23
$\mu \cdot 10^4$ =	0,225	0,125	0,07	0,07

3) Mesomorphe Filme

Stearinsäure auf HCl 1/1000^n bei 18° C

p =	2	5	8	10	12	15	18	20
$\mu \cdot 10^4$ =	2,65	3,1	3,2	1,35	5,8	7,35	11,6	11,6

Palmitinsäure auf HCl 1/100^n bei 22° C

p =	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12
$\mu \cdot 10^4$ =	2,3	1,2	1,32	1,46	1,81	2,25	2,6	2,75	2,6	2,55

beim Fließen ist offensichtlich sehr verschieden, je nachdem, ob ihre Viskosität Newtonsch ist oder nicht. Insbesondere ist im letzten Fall die Oberflächenviskosität nicht nur eine Funktion des Gradienten der Fließgeschwindigkeit g, sie kann auch in starkem Maße mit der Zeit variieren, während der Film fließt. Im allgemeinen Fall, in dem die Oberflächenviskosität mit dem Geschwindigkeitsgradienten und der Zeit variiert, d. h. mit der rheologischen Vorgeschichte des Films, kann man den Film nicht mehr durch seinen Viskositätskoeffizienten, ausgedrückt als Funktion des molekularen Flächenbedarfs, charakterisieren. Dagegen kann man in jedem Augenblick und für jeden Wert des Geschwindigkeitsgradienten ein scheinbares momentanes μ definieren, das im allgemeinen mit genügender Genauigkeit experimentell bestimmt werden kann. Überhaupt ist bemerkenswert, daß die Bewegung des Films, wenn die Variation der Oberflächenviskosität mit dem Geschwindigkeitsgradienten von relativ schwacher Amplitude ist, bei Fließ- oder Schwingungsmethoden Newtonsch erscheinen kann, auch wenn sie mit der Couette-Methode nicht-Newtonsch erscheint. Darüber hinaus können in diesem Fall die beim Fließen oder bei Oszillation gefundenen μ-Werte deutlich verschieden sein, wenn die entsprechenden Gradienten genügend unterschiedlich sind. Die Tabellen 2 und 3 geben

Tabelle 2

Oberflächenviskosität von Laurylalkohol auf H_2O

Oszillationsmethode (T = 17°)

p (in Dyn) =	1	2	4	6
$\mu \cdot 10^3$ =	1,5	1,1	1,3	1,3

Methode gleichförmiger Rotation (T = 20°5)

p =	1		2		4		6	
g =	0,66 sec^{-1}	6,48	0,6	2,7	6,5	0,72	6,46	1,88	20,6
$\mu \cdot 10^3$ =	1,5	0,4	2	1	0,4	1,5	0,7	0,8	0,4

Beispiele von diesen pseudo-Newtonschen Bewegungen wieder. Als anderes allgemeines Charakteristikum der Oberflächenviskosität bemerken wir, daß sich in jedem Transformationspunkt höherer Ordnung eines monomolekularen Films eine schroffe Änderung des Verhaltens in der Variation der Oberflächenviskosität mit der molekularen Fläche zeigt (26, 27). Es ergibt sich daraus, daß Messungen der Oberflächenviskosität ein sehr empfindliches Mittel darstellen, um die homogene Phasenänderung in monomolekularen Filmen zu studieren.

Die Theorie der Newtonschen Oberflächenviskosität

Ich habe früher (28) eine Theorie der Newtonschen Viskosität von Oberflächenfilmen in Weiterentwicklung der Eyringschen Theorie (29, 30) durch Einführung des strukturellen Gesichtspunktes (28, 31) und insbesondere des folgenden Postulats

Tabelle 3

Oberflächenviskosität von Myristylalkohol auf Wasser

Oszillationsmethode (T = 18°9)

p =	1	2	3	4	6
$\mu \cdot 10^3$ =	0,8	1,5	2,3	3	3,9

Rotationsmethode (T = 18°1)

p =	1			2		
g =	0,6	5,9		0,5	2,8	5
$\mu \cdot 10^3$ =	2	0,4		1,5	0,8	0,3

Fließmethode (T = 19°3)

p =	1	2	3	4	5
$\mu \cdot 10^4$ =	1,05	1,03	1,47	2,15	6,6

	3			5			
	2,27	5,9	47	0,57	0,89	1,25	5,07
	0,8	0,4	0,2	2	1,5	1,2	0,4

entwickelt: Die Moleküle des monomolekularen Films können nur in einer endlichen Zahl von stabilen Gleichgewichtszuständen i existieren, die einer Reihe diskreter Energiezustände entsprechen. Dementsprechend können sie nur eine Folge diskreter molekularer Flächen σ_i einnehmen, die genau den Transformationspunkten verschiedener Ordnung entsprechen (18, 24). Es resultiert daraus weiter, daß die zwischenmolekularen Abstände in der hexagonalen Quasi-Netzstruktur des Films in den kondensierten Zuständen im Gleichgewicht nur eine diskontinuierliche Folge von Werten r_i annehmen können. Mit der Klassifikation der Zustände, die sich aus der allgemeinen Theorie der monomolekularen Filme (18) ergibt, errechnen sich die Werte r_i wie folgt:

Zustand i:	S	A	A′	B	B″	B′	C
σ_i:	18,5Å²	19,5	20	20,5	21,5	22	23,5
r_i:	4,44Å²	4,77	4,83	4,88	5,02	5,07	5,23

Zustand i:	D
σ_i:	24,5 bis 27,5
r_i:	5,35 bis 5,66

Aus dieser diskontinuierlichen Folge der stabilen Netzabstände leiten sich gewisse Konsequenzen ab, die sehr wichtig für die Theorie der Oberflächenviskosität sind. Wird insbesondere der Abstand eines Moleküls von seinen Nachbarmolekülen — falls sich die Gesamtheit der Moleküle im Zustand i befindet — unter Einwirkung eines äußeren Druckes kleiner als r_i, dann springt dieses Molekül vom Zustand i in den Zustand i-k, d. h. in den stabileren. (r_{i-k} ist dabei der größte stabile Netzabstand, gleich oder unmittelbar unterhalb des Minimalwertes des variierenden Abstandes.) Dieses Molekül wird in dem Zustand i-k bleiben, obgleich der zwischenmolekulare Abstand größer als r_{i-k} wäre, und demnach die Lage des Moleküls dem metastabilen Zustand entspräche.

Die Theorie von Eyring

Das Grundprinzip der Eyringschen Überlegungen ist die Betrachtung des viskosen Fließens als aktivierter Prozeß, auf den die allgemeine Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten (32) angewendet werden kann. Dies besagt folgendes: Es seien in einer ebenen, laminaren Strömung für irgendein dreidimensionales System λ_1, λ_2, λ_3 die zwischenmolekularen Abstände in drei aufeinander senkrechten Richtungen. Dabei sei λ_3 parallel zur Fließrichtung und λ_1 senkrecht zu den Flächen gleicher Fließgeschwindigkeit gelegt. Wenn f die Scherungskraft pro cm² ist, Δu die relative Geschwindigkeit zweier benachbarter Flächen gleicher Geschwindigkeit, g der Geschwindigkeitsgradient und η der Viskositätskoeffizient, dann gilt als Definition:

$$\eta = \frac{f}{g} = \frac{f\lambda_1}{\Delta u} \tag{4}$$

Es sei λ der Abstand zwischen 2 aufeinanderfolgenden Gleichgewichtslagen eines beweglichen Moleküls; man nimmt an, daß die Potentialschwelle, die die zwei Lagen voneinander trennt, symmetrisch ist, und ihr Maximum in dem Abstand $\lambda/2$ liegt. Die Scherkraft, die auf jedes Molekül wirkt, ist $f\lambda_2\lambda_3$ und die pro Molekül erreichte Energie beim Durchlaufen des Abstandes $\lambda/2$ ist $\frac{1}{2}f\lambda\lambda_2\lambda_3$. Die Wirkung der das Fließen bewirkenden Kraft reduziert also die Höhe der Potentialschwelle um den Betrag von $\frac{1}{2}f\lambda\lambda_2\lambda_3$ auf der einen Seite und vergrößert sie auf der anderen Seite um den gleichen Betrag. Ist ΔF die freie Aktivierungsenergie bei Abwesenheit von Scherung, so wird die Zahl der Wechsel über die Potentialschwelle pro Sekunde und unabhängig von der Richtung:

$$\underset{\rightarrow}{K} \quad \frac{kT}{h} \exp. - \frac{\Delta F}{kT} \tag{5}$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum, k = Boltzmann Konstante, T = absolute Temperatur).

Wenn die Scherkraft angelegt wird, so unterscheidet sich die Zahl der Platzwechsel in Richtung der wirkenden Kraft $\vec{K}$ von der in der wirkenden Kraft entgegengesetzten $\overleftarrow{K}$, und es gilt:

$$\Delta u = \lambda \left(\vec{K} - \overleftarrow{K}\right) \tag{6}$$

mit

$$\vec{K} = \underset{\rightarrow}{K} \exp. \frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT} \tag{7}$$

und

$$\overleftarrow{K} = \underset{\leftarrow}{K} \exp. - \frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT} \tag{8}$$

Damit wird durch Zusammenfassung aus (4) bis (8):

$$\eta = \frac{\lambda_1 f h \exp. \frac{\Delta F}{kT}}{2\lambda kT \operatorname{sh}\left(\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}\right)} \tag{9}$$

Für den Fall der monomolekularen Filme reduziert sich (9) auf:

$$\mu = \frac{f \lambda_1 h \exp. \frac{\Delta F}{kT}}{2 \lambda kT \cdot sh\left(\frac{f \lambda_2 \lambda}{2 kT}\right)} \tag{10}$$

was man, indem man $\lambda = \lambda_1$, und $\lambda\lambda_2 \sim \sigma$, der molekularen Fläche setzt, auch als

$$sh \frac{\mu g \sigma}{2kT} = \frac{g h \exp. \frac{\Delta F}{kT}}{2 k T} \tag{11}$$

schreiben kann. Für die Newtonschen Filme zeigt die Erfahrung, daß immer

$$\mu g \sigma \ll 2 k T$$

gilt, der Ausdruck der Oberflächenviskosität wird also schließlich:

$$\mu = \frac{h}{\sigma} e^{\frac{\Delta F}{kT}} \tag{12}$$

Berechnung von ΔF.

Es ergibt sich aus dem, was wir bei der Diskontinuität der stabilen Gleichgewichtszustände früher gesagt haben, daß der aktivierte Zustand in der Bewegung eines anfänglich im Zustand i befindlichen Moleküls ein Zustand i-k ist. Andererseits hat man die allgemeine Beziehung

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{\Delta E}{kT} - \log \frac{F^{\ddagger}}{F} \tag{12}$$

bei der ΔE die Aktivierungsenergie für das Fließen, $F^{\ddagger}$ und F die Verteilungsfunktionen der Moleküle im aktivierten und im Anfangszustand sind. In erster Näherung unterscheiden sich $F^{\ddagger}$ und F nur durch den Übergangsterm, und für Moleküle in den Zuständen i und i-k ist das Verhältnis dieser Terme praktisch gleich $\frac{\sigma_{i-K}}{\sigma_i}$ (32). Wenn wir uns auf den Fall kondensierter Zustände beschränken, ist $\sigma_{i-k} \approx \sigma_i$ und infolgedessen $\Delta F \approx \Delta E$. Wir können also in der direkten Berechnung der freien Aktivierungsenergie in erster Näherung die Entropieterme vernachlässigen und nur den Energieterm berücksichtigen. Außerdem gestattet die Einführung des Postulats diskontinuierlicher stabiler Molekülzustände (18, 24, 28) und die Feststellung der experimentellen Tatsache, daß die aus μ abgeleiteten Kurven für $\Delta F(\sigma)$ gegen σ gebrochene Linien darstellen, deren Eckpunkte als Abszissen die Flächenwerte der Transformationspunkte der verschiedenen Ordnungen besitzen, zu schreiben:

$$\sigma = (1-x)\, \sigma_i + x \sigma_{i-1} \tag{13}$$

und

$$\Delta F = (1-x)\, \Delta F_i + x \Delta F_{i-1} \tag{14}$$

Dabei ist ΔF_i die freie Aktivierungsenergie für den Fall eines Filmes, in dem alle Moleküle sich im Zustand i befinden, und x das Verhältnis der Zahl der Moleküle im Zustand i-1 zur Gesamtzahl der Moleküle pro cm^2, falls die mittlere scheinbare molekulare Fläche σ ist. Daher genügt es, die ΔF_i zu bestimmen, um die freie Aktivierungsenergie des Fließens für jede Oberflächenkonzentration zu kennen. (Zur genauen Definition und Charakterisierung der verschiedenen Zustände i in monomolekularen Filmen siehe: 18, 24, 28, 31).

Ich habe früher gezeigt (28), auf welche Art man die ΔF_i aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentialen berechnen kann. Erinnern wir uns daran, ohne auf Details einzugehen, daß die Fließaktivierungsenergie ΔF_i sich aus mehreren Termen zusammensetzen kann:

a) der Energie $W_i(r_i)$, die zur Bildung des Loches in dem Film, in das ein benachbartes aktiviertes Molekül springen kann, notwendig ist. (r_i ist der Abstand im hexagonalen Quasi-Netz, der dem Zustand i entspricht; $W_i(r_i)$ ist die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül im Zustand i und der Gesamtheit seiner Nachbarn im gleichen Zustand, falls die zwischenmolekularen Abstände r_i sind.)

b) der Translationsenergie des Moleküls aus seiner ursprünglichen Lage in einen freien benachbarten Platz in Richtung parallel zum Fließen [ungefähr $0{,}7 W_{i-k}(r_i)$]. $W_{i-k}(r_i)$ ist dabei die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül im Zustand i-k, und der Gesamtheit seiner Nachbarn im gleichen Zustand, falls der zwischenmolekulare Abstand r_i beträgt.

c) der Deformationsenergie im hexagonalen Quasi-Netz, das aus den Molekülen des Films aufgebaut ist [ungefähr $-0{,}5\, W_{i-k}(r_i)$].

d) der Energie der Änderung des Gleichgewichtszustandes für das aktivierte Molekül und seine Nachbarmoleküle (Übergang von Zustand i in den Zustand i-k und zurück in den Zustand i [gleich $6 W_i(r_i) - W_{i-k}(r_i)$].

Daraus ergibt sich daß

$$\Delta F_i \simeq 7\, W_i(r_i) - 5{,}8\, W_{i-k}(r_i) \tag{15}$$

gilt. Man kann nun, wenn man die Struktur der Moleküle in allen stabilen Zuständen kennt, die W in guter Näherung aus den Wechselwirkungspotentialen zwischen zwei funktionellen Gruppierungen gleicher Art berechnen (28). Diese letzteren Potentiale lassen sich aus den Kohäsionswärmen der

verschiedenen chemischen Funktionen (33) ableiten, wenn die Struktur der aliphatischen langkettigen Verbindungen im festen Zustand bekannt ist. Man findet für diese elementaren Potentiale, ausgedrückt in Å. g. s., die Werte, die in Tab. 4 angegeben sind. Es ist also möglich, bei bekannter Struktur des Films die Oberflächenviskosität μ im voraus auszurechnen.

Tabelle 4

Wechselwirkungspotentiale (in Å. g. s.)

Gruppe	Potential
$-CH_2-$	$-4{,}1 \cdot 10^5 r^{-6}$
$-CH_3$	$-5{,}61 \cdot 10^5 r^{-6}$
$-COOH$	$-2{,}08 \cdot 10^4 r^{-3}$
$-OH$	$-1{,}68 \cdot 10^4 r^{-3}$
$-CO-$	$-9{,}89 \cdot 10^3 r^{-3}$
$-NH_2$	$-8{,}18 \cdot 10^3 r^{-3}$
$-COOCH_2-$	$-1{,}07 \cdot 10^4 r^{-3}$
$-COOÇH-$	$-1{,}07 \cdot 10^4 r^{-3}$
$-COOCH_2-COOÇH-COOCH_2-$	$-3{,}21 \cdot 10^4 r^{-3}$
H_2O	$-4{,}12 \cdot 10^3 r^{-3}$

Umgekehrt erlauben die experimentellen Werte von μ, ΔF zu messen und daraus die mittlere Konfiguration der Moleküle im Film in den verschiedenen Gleichgewichtszuständen abzuleiten. Diese Bestimmung der molekularen Strukturen in Oberflächenfilmen wurde für eine ziemlich große Zahl aliphatischer Verbindungen durchgeführt (mehr als 50 Konfigurationen sind beschrieben worden) (16, 28, 31). Eine solche indirekte Bestimmung der Strukturen ist sehr genau. Tab. 5 gibt einige Beispiele, die die Übereinstimmung der freien Fließaktivierungsenergie gemessen und berechnet zeigen (in Einheiten Å. g. s.).

Vereinfachung im Fall kondensierter Zustände

Die vorstehende Methode erlaubt auf Grund der experimentellen Werte der Oberflächenviskosität, sehr genau die mittlere Molekülanordnung und die Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu bestimmen. Aber sie erfordert lange Rechnungen und eine ziemlich große Zahl von Meßpunkten. Es ist jedoch sehr oft in der Praxis ausreichend, wenn man die ungefähre Größenordnung der Wechselwirkung kennt. Man kann dann für den Fall kondensierter Filme die Rechnungen beträchtlich vereinfachen, indem man auf die empirischen Beziehungen zurückgreift. Aus Gleichung (12) folgt:

$$\Delta \mathcal{F}_i = [3.18 \log \mu_i \sigma_i + 32{,}35]\, T \qquad (16)$$

Tabelle 5

Freie Aktivierungsenergie für das Fließen (in Å. g. s.)

Stearinsäure auf HCl 1/100^n bei 20° C				Palmitinsäure auf HCl 1/100^n bei 17° C			
σ =	20,5	22	23,5	22	23,5	24,5	26
$\Delta\mathcal{F}$ berech. =	7660	7400	7270	7295	7255	7190	7225
$\Delta\mathcal{F}$ gemess. =	7600	7360	7280	7310	7260	7195	7235

Palmitinsäure auf HCl 1/100^n bei 25°3 C			Myristinsäure auf HCl 1/100^n bei 22° C	
σ =	22	23,5	27,5	32,5	37
$\Delta\mathcal{F}$ ber. =	7550	7370	7260	7060	7265
$\Delta\mathcal{F}$ gem. =	7590	7375	7235	7040	7260

Myristinsäure auf HCl N/100 bei 17° C

σ =	22	23,5	24,5	26	30	33,5	37
$\Delta\mathcal{F}$ ber. =	7215	7170	7035	7020	6955	7230	7265
$\Delta\mathcal{F}$ gem. =	7220	7190	7040	7025	7030	7250	7280

Tricaproïn auf H_2O bei 20° C				Tricaprylin auf H_2O bei 20° C		
σ =	110	130	240	480	120	170	210
$\Delta\mathcal{F}$ ber. =	7190	7860	8235	8640	7500	8220	8780
$\Delta\mathcal{F}$ gem. =	7160	7860	8220	8600	7555	8190	8700

Tricaprin auf H_2O bei 19°5 C			Trilaurin auf H_2O bei 16°25 C	
σ =	65	110	140	77	113
$\Delta\mathcal{F}$ ber. =	7220	7500	7865	7460	7795
$\Delta\mathcal{F}$ gem. =	7240	7505	7840	7510	7745

Triolein auf H_2O bei 20° C				Triricinoléin auf H_2O bei 20° C			
σ =	95	115	135	82	100	155	200
$\Delta\mathcal{F}$ ber. =	6750	7730	7815	6405	6480	7740	7925
$\Delta\mathcal{F}$ gem. =	6800	7720	7820	6415	6500	7690	7880

Weiter kann man für $\Delta\mathcal{F}_i$ schreiben:

$$\Delta \mathcal{F}_i = \Delta \mathcal{F}_{i_{H_2O}} + \Delta \mathcal{F}_{i_c} \qquad (17)$$

Dabei ist $\Delta \mathcal{F}_{i_{H_2O}}$ auf das Fließen der Wassermoleküle bezogen, die fest mit den polaren Gruppen des Filmes gekoppelt sind, und $\Delta \mathcal{F}_{i_c}$ auf das eigentliche Fließen des Filmes. Weiter hat man die Gleichung:

$$\Delta \mathcal{F}_{i_c} = \Delta \mathcal{F}_{i_a} + \Delta \mathcal{F}_{i_p} \qquad (18)$$

in der sich $\Delta \mathcal{F}_{i_p}$ auf die polaren, an das Wasser gekoppelten Gruppen bezieht, und $\Delta \mathcal{F}_{i_a}$ auf die zugehörigen Ketten. Für genügend konzentrierte Filme, in denen alle Moleküle der ersten Wasserschicht fest an die polaren Gruppen des unlöslichen Filmes gekoppelt sind, hat man (28):

$$\Delta \mathcal{F}_{H_2O} = \frac{4{,}12 \cdot 10^2}{4\,(r-3{,}34)} \left(\frac{\sigma}{9{,}6}\right)^2 \left[\frac{1}{(3{,}34)^2} - \frac{1}{(2\,r-3{,}34)^2}\right] \qquad (19)$$

Für die kondensierten Zustände (mesomorph und ausgedehnt mesomorph) vereinfacht sich

der Ausdruck (19), und man hat mit guter Näherung (in Å. g. s.)

$$\Delta F_{H_2O} = 108\,\sigma - 245 \qquad (20)$$

ΔF_{i_p} kann ein für allemal für jede Art von polaren Gruppen bestimmt werden: es gilt, wenn v_i' die mittlere Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten polaren Gruppen in einem Film im Zustande i ist,

$$\Delta F_{i_p} \simeq 10\, v_i' \qquad (21)$$

So hat man für die polare Gruppe COOH

$\sigma_i = 19{,}5$ Å^2	20,5	22	23,5	24,5	26
$\Delta F_{i_p} = 1930$	1790	1600	1450	1360	1240

Man sieht, daß man leicht aus den experimentellen Werten von μ die Werte für ΔF_{i_a} für die verschiedenen kondensierten Zustände ableiten kann. Für aliphatische Verbindungen mit nur einer Kette, die der Kettenlänge entsprechen möge (ohne Zweifel als Folge einer Kompensation zwischen Verlängerung, Zusammenlagerung und Krümmung der Ketten), hat man bis auf ungefähr 10% genau

$$\Delta F_{i_a} = 17100\, \sigma_i^{-\frac{1}{2}} \text{ Å. g. s.,} \qquad (22)$$

wenn man sich auf Filme beschränkt, deren Viskosität Newtonsch ist und für die (d. i. in die Berechnung implizit einbezogen) die Zustandsänderungen im Gleichgewicht nicht einem Wechsel in der Natur der zwischenmolekularen Kraft entsprechen (insbesondere nicht im Auftreten von Wasserstoffverbindungen). Diese Unabhängigkeit von ΔF_{i_a} und der Kettenlänge scheint in Übereinstimmung mit den Gesichtspunkten von Dervichian (25) anzuzeigen, daß es relative Selbständigkeit der CH_2-Gruppen gibt, und daß in allen Filmzuständen ein Maximum der Raumerfüllung angestrebt wird, so daß diese Gruppen immer im möglichst engen Kontakt stehen. Wenn man mit v_i die Wechselwirkung von zwei benachbarten Ketten bezeichnet (unter Ausschluß der polaren Gruppen, die an das Wasser gebunden sind) und wenn n die Zahl der Kohlenstoffatome der betrachteten aliphatischen Verbindung ist, dann gilt bis auf ungefähr 7% maximale Abweichung:

$$v_i = 11900\, n\, \sigma_i^{-2} \text{ Å. g. s.} \qquad (23)$$

In den kondensierten Zuständen sind die aufeinander folgenden Werte von σ_i genügend benachbart, daß Gl. (22) und (23) trotz Gl. (13) und (14), für jeden Wert von σ erfüllt bleiben, und daß man mit guter Näherung

$$\Delta F_a = 17100\, \sigma^{-\frac{1}{2}} \qquad (24)$$

$$v = 11900\, n\, \sigma^{-2} \qquad (25)$$

und

$$v \approx 5.14\, n\, \Delta F_a \sigma^{-\frac{3}{2}} \qquad (26)$$

schreiben kann.

Wenn man — bei Abwesenheit hon Ergebnissen über die Variationen der Oberflächenviskosität μ als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten — experimentelle Werte von ΔF_a findet, die deutlich verschieden von denen sind, die die Gleichungen (24) und (25) erfüllen, dann muß man schließen, daß die Viskosität des Films nicht-Newtonsch ist. So findet man für Cetyl- und Oktodecylalkohol mit der Schwingungsmethode (für Oberflächendrukke kleiner als 10 dyn) die Werte von Tab. 6.

Tabelle 6

Aktivierungsenergie langkettiger Alkohole

Cetylalkohol						
σ	=	21	21,2	21,5	21,6	21,7
$\mu \cdot 10^3$	=	8,3	6,1	5,1	4,6	4,5
ΔF	=	8690	8570	8510	8470	8460
ΔF_a	=	5280	5150	5090	5050	5040
$\Delta F_a \sqrt{\sigma}$	=	24200	23700	23600	23500	23500
Oktodecylalkohol						
σ	=	20,9	21,1	21,4	21,6	21,8	22
$\mu \cdot 10^2$	=	1	1,3	1,6	1,9	2,1	2,6
ΔF	=	8770	8870	8960	9040	9080	9170
ΔF_a	=	5350	5450	5530	5620	5660	5750
$\Delta F_a \sqrt{\sigma}$	=	24500	25000	25600	26100	26700	27000

Man stellt fest, daß die Mittelwerte von $\Delta F_a \sqrt{\sigma}$ 23700 und 25800 anstelle von 17400 sind, und daß im Fall des Alkohols C_{18} μ mit σ wächst, was in Widerspruch zu dem gewöhnlichen Verhalten Newtonscher mesomorpher Filme steht. Auch haben Fourt und Harkins (11) mitgeteilt, daß bei höheren Drucken die Viskosität dieser Alkohole nicht-Newtonsch ist. Darüberhinaus hat uns eine genaue Untersuchung dieser Filme mit der Couette-Methode gezeigt, daß sie überhaupt nicht-Newtonsch sind, auch nicht für kleine Drucke.

Theorie der nicht-Newtonschen Oberflächenviskosität

Wir haben gesehen, daß μ und ΔF durch die Gl. (11) miteinander verbunden sind. Es zeigt sich daraus, daß μ in allgemeinster Weise eine Funktion von g ist, und daß die Newtonsche Viskosität von vornherein nur

einen besonderen Fall darstellt, nämlich den, bei dem $\mu g \sigma$ genügend klein ist, damit μ die Gl. (12) erfüllt, in der g dann nicht auftritt. Das ereignet sich wenn

$$\mu g \sigma < 2.10^2 \qquad (27)$$

bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. wenn

$$\Delta F < 11550 - 921 \cdot \log g \qquad (28)$$

Praktisch kann man zwar schwer größere Werte für g erreichen. Daher muß man erwarten, daß man nicht-Newtonsches Verhalten nur für freie Aktivierungsenergien größer als 10000 Å. g. s. beobachten kann. So beobachtet man sie insbesondere bei Proteinfilmen (22, 23). Allgemein gesagt, wegen Gl. (15) und (28) sollte man nicht-Newtonsche Oberflächenviskosität nur in Fällen besonders starker zwischenmolekularer Wechselwirkung finden. Auch zeigt die Erfahrung, daß für zahlreiche Substanzen eine nicht-Newtonsche Oberflächenviskosität beobachtet wird, obgleich Gl. (27) nicht befriedigt werde und folglich Gl. (12) gelte. Das ist, was wir in jedem Fall nicht-Newtonsches Fließen bei aliphatischen Verbindungen beobachtet haben, bei denen $\mu g \sigma \diamond 2.10^2$. Man muß deshalb hinzufügen, daß für solche Systeme ΔF eine Funktion von g wird, und daß die Theorie von Eyring um die Veränderlichkeit von μ mit g nicht mehr genügt, zu erklären (34).

Geschwindigkeitsgradient und Relaxationszeit

Bei der Untersuchung des Fließmechanismus hat sich gezeigt, daß für kondensierte Zustände der Übergang des Moleküls im Zustand i von seiner Ausgangslage auf einen Nachbarplatz innerhalb einer Reihe von Molekülen parallel zur Fließrichtung von einer zeitweisen Unordnung der Gleichgewichtslagen der Moleküle in den benachbarten Molekülreihen begleitet ist. Der Abstand zweier benachbarter Molekülreihen variiert dabei örtlich von 0.866 r_i bis 0.94 r_i und es entspricht in der Aktivierungsenergie ΔF_i einem Deformationsterm des quasihexagonalen Netzes von der Größenordnung $-0.5\ W_{i-k}(r_i)$. Die Moleküle, die aus ihren normalen Stellungen in den Reihen parallel zur Fließrichtung entfernt sind, benötigen eine gewisse Zeit, um ihre Gleichgewichtslagen wieder zu gewinnen. Wenn eine neue Molekülumordnung in der Molekülreihe stattfindet, deren Fließen wir betrachten, bevor die benachbarten Reihen ihre Gleichgewichtsstellung wieder eingenommen haben, ist die notwendige Aktivierungsenergie für den Platzwechsel eines Moleküls i nicht mehr ΔF_i sondern $\Delta F_i'$. Die Differenz $\Delta F_i - \Delta F_i'$ entspricht der Differenz der Translationsenergien, die beim Wechsel der relativen Lage der Moleküle in den benachbarten Reihen auftritt, ungefähr $0.1\ W_{i-k}(r_i)$; der Energie der Deformation des Quasi-Netzes, da diese Deformation im zweiten Falle nicht stattfindet, ungefähr $-0.5\ W_{i-k}(r_i)$; und schließlich der Differenz der Energien im Wechsel des Gleichgewichtszustandes, da es im zweiten Fall keinen neuen Gleichgewichtszustandwechsel der seitlichen Moleküle gibt, die noch nicht in ihren ursprünglichen Zustand zurückgekehrt sind, sei ungefähr $4\,W_i(r_i) - 4\,W_{i-k}(r_i)$; man hat also:

$$\Delta F_i - \Delta F_i' \approx 4\,[W_i(r_i) - 1{,}1\ W_{i-k}(r_i)] \qquad (29)$$

Es sei p_i die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein ursprünglich im Zustand i befindliches, aus seiner ursprünglichen Lage durch das Fließen eines anderen Moleküls herausgedrängtes Molekül seine normale Position noch nicht wieder eingenommen hat, ehe ein zweites aktiviertes Molekül im Ablauf des Fließens ihm zuvorkommt. Aus dem vorhergehenden folgt, daß der Ausdruck ΔF_i in der Oberflächenviskosität durch

$$\Delta F = (1-p_i)\,\Delta F_i + p_i \Delta F_i' = \Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i') \qquad (30)$$

ersetzt werden muß. Also ist für einen Film, dessen Moleküle ursprünglich sich sämtlich im Zustande i befinden, μ_i durch μ_i' zu ersetzen und zwar in folgender Weise:

$$\mu_i' = \frac{h}{\sigma_i} exp. \frac{\Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i^1)}{kT} = \mu_i\, exp. - \frac{p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')}{kT} \qquad (31)$$

Bei einem Fließen mit dem Geschwindigkeitsgradienten g werden die Moleküle einer Reihe parallel zur Fließrichtung g Mal pro Sekunde von Molekülen der Nachbarreihe überholt. Die Dauer eines Übergangs beträgt also 1/g. Wenn τ_i die Relaxationszeit der aus ihrer normalen Position entfernten Moleküle der Nachbarreihe ist, so hat man — in Analogie zu der Formel von Clausius (35), (36):

$$p_i = e^{-\frac{1}{g\tau_i}} \qquad (32)$$

Andererseits hat uns das Studium des Fließmechanismus (28) gezeigt, daß die Entfernung der seitlichen Moleküle aus ihren Normallagen den Sprung dieser Moleküle und ihrer Nachbarn vom Zustand i zum Zustand i-k nach sich zieht. Die Relaxationszeit τ_i, d. h. die Zeit, die im Mittel für ein verlagertes Molekül notwendig ist, in seine Normallage zurückzukehren, kann also in

1. Näherung mit der mittleren Lebensdauer eines Moleküls im Zustande i-k verglichen werden, das an der Grenze eines kleinen Bereichs von Molekülen i-k, angeordnet in einem quasi-hexagonalen Netz mit Abständen $\approx 0.94\, r_i$ liegt. Folglich hat man nach der von Frenkel (37) entwickelten Theorie der Stabilität von kondensierten Zuständen für den Fall des monomolekularen Filmes:

$$\tau_i \approx 0.94\, r_i \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \cdot e^{\frac{W_{i-k}(0.94 r_i)}{kT}} \qquad (33)$$

Dabei ist m die Masse des Moleküls. Man kann auch schreiben:

$$\log \frac{\mu_i'}{\mu_i} = \frac{4}{kT}\left[\, 1{,}1\, W_{i-k}(r_i) - W_i(r_i) \,\right] \cdot \exp. - \left[\frac{1{,}064}{g r_i}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot e^{-\frac{W_{i-k}(0{,}94\, r_i)}{kT}}\right] \qquad (34)$$

Diese Gleichung drückt die Variation von μ als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten aus, deren Sinn vom Vorzeichen von $1{,}1\, W_{i-k}(r_i) - W_i(r_i)$ abhängt. Im allgemeinen ist dieser Ausdruck negativ und die Oberflächenviskosität nimmt mit zunehmendem Geschwindigkeitsgradienten ab. Der Charakter der Kurven $\mu_i'(g)$, wie er aus Gl. (34) resultiert, ist in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Man kann also die Oberflächenviskosität auf Grund der Wechselwirkungen W selbst in nicht-Newtonschen Fällen berechnen.

Umgekehrt erlauben die experimentellen Daten, unter Anwendung der Gl. (31) bis (34), die Werte ΔF, $\Delta F'$ und W abzuschätzen. Wenn $g \to 0$, und $\mu_i' \to \mu_i$, so gilt:

$$\Delta F_i = T\,[3{,}18 \log \mu_{i(g=0)} \cdot \sigma_i + 32{,}35] \qquad (35)$$

Wenn $g \to \infty$, und $\mu_i' \to \mu_i \exp. \frac{\Delta F_i - \Delta F_i'}{kT}$ so wird:

$$\Delta F_i - \Delta F_i' = 3{,}18\, T \log \frac{\mu_{i(g=0)}'}{\mu_{i(g=\infty)}'} \qquad (36)$$

Andererseits gilt

$$p_i(g) = \frac{3{,}18\, T}{\Delta F_i - \Delta F_i'} \log \frac{\mu_i' g(=0)}{\mu_i'(g)} \qquad (37)$$

und

$$\tau_i = -\frac{1}{2{,}301\, g \log p_i} \qquad (38)$$

und schließlich:

$$W_{i-k}(0.94\, r_i) = 3.18\, T\,[11{,}589 + \tfrac{1}{2}\log T - \tfrac{1}{2}\log M - \log r_i + \log \tau_i], \qquad (39)$$

wobei T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht ist. Wenn Gl. (15) noch im Fall der nicht-Newtonschen Viskosität gilt, folgt weiter aus Gl. (29):

$$W_{i-k}(r_i) = 0.53\, \Delta F_i - 0.92\, (\Delta F_i - \Delta F_i') \qquad (40)$$

sowie:

$$W_i(r_i) = 0.58\, \Delta F_i - 0.76\, (\Delta F_i - \Delta F_i') \qquad (41)$$

Oberflächenviskosität von Alkoholen und aliphatischen Amiden

An Hand der Beispiele gibt die Tabelle 7 einige experimentelle Werte von μ und ΔF für die Alkohole C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18} und das Amid C_{18}, und die Tabelle 8 die Werte, welche daraus für die molekulare Relaxationszeit und die Wechselwirkungsenergien zwischen einem Molekül einerseits (die Gruppe von Wassermolekülen, die fest an seiner polaren Gruppe gebunden sind, mit inbegriffen) und ihrer Umgebung anderer-

Tabelle 7

Veränderung der Oberflächenviskosität als Funktion des Gradienten

Dodecylalkohol						
i = H; g =	0	2,7	∞			
$\mu.10^3$ =	2	1	0,4			
Tetradecylalkohol						
i = C; g =	0	2,8	∞			
$\mu.10^3$ =	2	0,8	0,2			
B′; g =	0	2,27	5,9	∞		
$\mu.10^3$ =	2	0,8	0,4	0,2		
B; g =	0	0,57	0,89	1,25	5,07	∞
$\mu.10^3$ =	2,4	2	1,5	1,2	0,4	0,2
A′; g =	0	0,54	1,77	2,9	∞	
$\mu.10^3$ =	6,6	5,6	2	1,1	0,3	
Hexadecylalkohol						
i = B′; g =	0	1	3	5	∞	
$\mu.10^3$ =	4	2,5	1	0,7	0,3	
B; g =	0	1,2	2,5	5	∞	
$\mu.10^3$ =	8	2,6	0,8	0,4	0,13	
A′; g =	0	0,5	1,6	2,6	∞	
$\mu.10^3$ =	12	7	1,4	0,8	0,25	
Octodecylalkohol						
i = B; g =	0	0,29	0,56	∞		
$\mu.10^3$ =	10	2,8	1,2	0,2		
A′; g =	0	0,29	0,57	∞		
$\mu.10^3$ =	15	4,3	2,4	0,6		
A; g =	0	0,26	0,55	∞		
$\mu.10^3$ =	20	6,2	2,5	0,7		
Octodecylamid						
i = D; g =	0	0,24	0,4	18	∞	
$\mu.10^3$ =	30	14	6	0,8	0,3	
C; g =	0	0,3	0,5	22	∞	
$\mu.10^3$ =	50	15	6	0,9	0,4	
B″; g =	0	0,24	0,48	∞		
$\mu.10^2$ =	20	4,4	1,2	0,14		

Tabelle 8

i	σ_i	r_i	ΔF_i	$\Delta F'_i$	τ_i	i-k	σ_{i-k}	r_{i-k}	$0{,}94\, r_i$	W_{i-k} $(0{,}94 r_i)$
Laurylalkohol										
H	37	6,57	8440	7790	0,44	F	30	5,92	6,17	9780
Myristylalkohol										
C	23,5	5,23	8180	7420	0,497	B	20,5	4,88	4,91	9810
B′	22	5,07	8150	7125	0,479	A	19,5	4,77	4,77	9750
B	20,5	4,88	8170	7175	0,647	S	18,5	4,44	4,59	9940
A′	20	4,83	8620	7375	0,621	—	—	—	4,54	9960
Cetylalkohol										
B″	21,5	5,02	8450	7405	0,543	S	18,5	4,44	4,71	9880
B	20,5	4,88	8730	7070	0,656	—	—	—	4,59	9970
A′	20	4,83	8850	7085	0,88	—	—	—	4,54	10080
A	19,5	4,77	9060	7650	1,837	—	—	—	4,48	10420
Stearinamid										
D	24,5	5,35	9330	7475	2,34	B″	21,5	5,02	5,03	10300
C	23,5	5,23	9500	7555	2,435	B	20,5	4,88	4,91	10440
B″	21,5	5,02	10030	8025	3,66	S	18,5	4,44	4,71	10630
Octodecylalkohol										
B	20,5	4,88	8800	7220	3	S	18,5	4,44	4,59	10570
A′	20	4,83	8955	7655	3,37	—	—	—	4,54	10620
A	19,5	4,77	9160	7710	3,8	—	—	—	4,48	10700

seits abgeleitet sind; und zwar für solche Filme, in denen alle Moleküle anfänglich in demselben Gleichgewichtszustand sind. Zum Verständnis der Tabelle erinnern wir uns daran, daß r_{i-k} der größte zwischenmolekulare, unterhalb 0,94 r_i stabile Abstand ist.

Die gefundenen Werte für die W, die sich aus den Relaxationszeiten mit Hilfe von Gl. (39) ergeben, zeigen, daß die Beziehung (15) und daher, wenn auch in geringerem Grade, die Beziehung (29) in den Fällen der Filme von Alkoholen und aliphatischen Amiden nicht mehr gültig sind. Tatsächlich führen nun Gl. (39) und (41) für dieselben molekularen Zustände zu sehr unterschiedlichen Werten. So ergibt sich im Fall des Myristylalkohol die nicht-Newtonsche Viskosität $W_B(r_B) = 9810$, während aus Gl. (41) 3970 folgt, ein Wert, der selbst im Falle Newtonscher Viskosität viel zu klein und unvereinbar mit der Kettenlänge und der molekularen Raumerfüllung ist, für den man, wie im Fall der Myristinsäure, $W_B(r_B) = 6030$ erwarten sollte. Dieser letztere Wert läßt die Existenz von Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen vermuten, was den erhöhten Wert von W und auch die Nichtgültigkeit von (15) für die Translations- und Deformationsterme des Gitters erklären würde, Terme, die man aus (28) unter der Hypothese Wechselwirkungen von nur polaren oder Dispersionstypen errechnet hat (die Terme elektrostatischer Wechselwirkung im Fall von wenig ionisierten Molekülen sind in erster Näherung vernachlässigbar). Für die gleichen molekularen Flächen und die gleichen molekularen Kettenlängen ergeben die Differenzen zwischen den W-Werten, die nicht-Newtonschen Filmen entsprechen, und den W-Werten, die Newtonschen Filmen entsprechen (abgeleitet aus der Oberflächenviskosität der Fettsäuren unter Berücksichtigung der Substitution von OH oder $CONH_2$ COOH), einen Hinweis auf die mittlere Zahl ν der Wasserstoffbindungen im Zeitmittel zwischen einem Molekül und seiner Umgebung (falls man als mittlere Energie einer Wasserstoffbindung $H = 3kT$ annimmt). Tabelle 9 gibt einige Beispiele hierfür; aus ihr folgt, daß ν ungefähr ausschließlich nur von der molekularen Fläche abhängt und mit ihr wächst.

In den Grenzen, in denen (29) in erster Näherung gültig bleibt, kann man Ergebnisse über die relative Stabilität der verschiedenen molekularen Zustände ableiten. So gilt für Myristylalkohol $W_B(r_B) - W_S(r_S) = 1120$ und $W_S(r_S) - W_S(r_B) = 1260$.

Tabelle 9

i	σ_i	r_i	W_i	W'_i	$W_i - W'_i$	$\frac{W_i - W'_i}{KT}$	ν
Alkohol C_{12}							
F	30	5,92	9780	4510	5270	13,2	4,4
Alkohol C_{14}							
B	20,5	4,88	9810	5770	4040	10,1	3,4
A	19,5	4,77	9750	6100	3650	9,1	3
S	18,5	4,44	9950	7550	2400	6	2
Alkohol C_{16}							
A	19,5	4,77	9880	6540	3340	8,3	2,8
S	18,5	4,44	10030	8180	1850	4,6	1,5
Amid C_{18}							
B″	21,5	5,02	10300	5910	4390	11	3,7
B	20,5	4,88	10440	6450	3990	10	3,3

Fall, in dem sich alle Moleküle ursprünglich nicht im gleichen Zustand befinden.

Im allgemeinen Fall, in dem sich alle Moleküle ursprünglich nicht im gleichen Zustand befinden (scheinbare molekulare Fläche gegeben durch (13)) folgt durch Substitution von (30) für ΔF_i in (14):

$$\Delta F_{(g)} = \Delta F_{(g=0)} - p_i (1-x)(\Delta F_i - \Delta F'_i) - p_{i-1}\, x\, (\Delta F_{i-1} - \Delta F'_{i-1}) \qquad (42)$$

p_i ist dabei durch Gl. (32) und durch

$$p_{i-1} = exp. - \frac{1}{g\tau_{i-1}} \qquad (32^1)$$

gegeben. τ_1 ist durch (33) und durch

$$\tau_{i-1} \approx 0{,}94\, r_{i-1} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} \exp. \frac{W_{i-1-l}(0{,}94\, r_{i-1})}{kT} \qquad (33^1)$$

gegeben; $\Delta F_{g=o}$ durch (14); wenn (29) gültig bleibt, hat man

$$\Delta F_{i-1} - \Delta F^1_{i-1} \approx \tfrac{1}{4}[W_{i-1}(r_{i-1}) - 1{,}1\, W_{i-1}(r_{i-1})] \qquad (29^1)$$

(31) wird ersetzt durch:

$$\mu^1 = \frac{h}{\sigma} \exp. \frac{\Delta F_{(g=o)} - p_i(1-x)(\Delta F_i - \Delta F_i^1) - p_{i-1}\, x (\Delta F_{i-1} - \Delta F^1{}_{i-1})}{kT} \qquad (31^1)$$

Wenn g > o, dann wird

$$\mu^1 > \mu_{(g=o)} = \frac{h}{\sigma} \exp. \frac{\Delta F_{(g=o)}}{kT} \qquad (31^{11})$$

mit

$$\Delta F_{(g=o)} = T[3{,}18 + \log \mu^1{}_{(g=o)} \cdot \sigma + 32{,}35]. \qquad (35^1)$$

Wenn g → ∞, dann wird

$$\mu^1 \to \mu_{(g=\infty)} = \frac{h}{\sigma} \exp. \frac{\Delta F^1}{kT} \qquad (31^{111})$$

mit

$$\Delta F^1 = (1-x)\,\Delta F_i^1 + x\,\Delta F_{i-1}, \qquad (14^1)$$

wobei

$$\Delta F^1 = T[3{,}18 \log \mu^1{}_{(g=\infty)} \cdot \sigma + 32{,}35] \qquad (35^{11})$$

und daher

$$\Delta F_{(g=o)} - \Delta F^1 = (1-x)(\Delta F_i - \Delta F_i^1) + x(\Delta F_{i-1} - \Delta F^1{}_{i-1}) = 3{,}18\, T \log \frac{\mu^1{}_{(g=o)}}{\mu^1{}_{(g=\infty)}} \qquad (36^1)$$

Dagegen kann man nicht direkt p_i oder p_{i-1} aus

$$p_i(1-x)(\Delta F_i - \Delta F_i^1) + p_{i-1}\, x (\Delta F_{i-1} - \Delta F_{i-1}^1) = 3{,}18\, T \log \frac{\mu^1{}_{(g=o)}}{\mu^1{}_g} \qquad (32^1)$$

erhalten. Man muß infolgedessen Oberflächenviskositätsmessungen für 2 Werte von x durchführen und hat dann 2 Gleichungen, (37') und (36'), die es erlauben, p_i, p_{i-1}, $\Delta F_i - \Delta F_i^1$ und $\Delta F_{i-1} - \Delta F_i^1{}_{-1}$ zu berechnen. In der Praxis ist es oft einfacher, aus experimentellen Kurven $\mu^1(\sigma)$ — eventuell durch Interpolation — die Werte von μ_i^1 abzuleiten und demnach der oben entwickelten Methode zu folgen.

Aus dem allgemeinen Ausdruck für $\mu^1(g)$ ergibt sich, daß die Oberflächenviskosität für einen bestimmten Geschwindigkeitsgradienten und einen bestimmten Oberflächendruck von vier mit der Molekularstruktur verbundenen Parametern abhängt: $W_i(r_i)$, $W_{i-1}(r_{i-1})$ $W_{i-k}(r_{i-k})$ und $W_{i-1-1}(r_{i-1-1})$. In dem Sonderfall, daß alle Moleküle in Ruhe im gleichen Zustand sind, reduziert sich die Parameterzahl auf zwei. Man versteht also das extreme Auseinanderlaufen der experimentellen Kurven μ (g σ), wenn man von einer Substanz zu einer andern übergeht oder Temperatur bzw. Oberflächendruck für dieselbe Substanz ändert.

Zeitlicher Verlauf beim Fließen.

Der Mechanismus, den wir für das Oberflächenfließen vorgeschlagen haben, hat gleichzeitig Zeiteffekte zur Folge, die durch das Fließen hervorgerufen werden. Wenn die Translation eines ursprünglich im Zustande i befindlichen Moleküls stattfindet, gibt es einen zeitlichen Übergang in den Zustand i-k, und der Abstand zum benachbarten Molekül durchläuft ein Minimum von $0{,}94\, r_i^\circ$ mit einer Wechselwirkungsenergie von W_{i-k} $(0.94\, r_i)$. Unter dem Einfluß der thermischen Fluktuation kann es sein, daß das betrachtete Molekül, anstatt in den Zustand i mit der stabilen Gitterdistanz r_i zurückzufallen, sich mit seinen Nachbarn im Zustand i-k aggregiert und daß lokale Kondensation stattfindet, bis die stabilen Gitterabstände r_{i-k} betragen. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist durch

$$\pi_i = exp. - \left| \frac{W_{i-k}(r_{i-k}) - W_{i-k}(0{,}94\, r_i)}{W_{i-k}(0{,}94\, r_i) - W_i(r_i)} \right| \qquad (13)$$

gegeben. So gibt es für jede elementare Translation, für jedes Zeitintervall $= \frac{1}{g}$ einen Anteil von π_i Molekülen, die nicht mehr zeitlich, sondern dauernd im Zustand i-k sind. Die Wahrscheinlichkeit für diese Moleküle noch im Zustand i-k mit dem Gitterabstand r_{i-k} zu sein, während ihres folgenden Platzwechsels wird in Analogie zu (32):

$$\varphi_i = e^{-\frac{1}{g t_i}} \qquad (44)$$

mit

$$t_i \approx r_{i-k} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\, e^{\frac{W_{i-k}(r_{i-k})}{kT}} \qquad (15)$$

Wenn also im gegebenen Zeitpunkt ϑ der Anteil an Molekülen i-k $= z(\vartheta)$ ist, so wird er im Zeitpunkt $\vartheta + \frac{1}{g}$

$$z(\vartheta + \tfrac{1}{g}) = \varphi_i[z(\vartheta)(1-\pi_i) + \pi_i] \qquad (46)$$

sein. Daraus resultiert, daß nach n Platzwechseln, d. h. nach Verlauf der Zwischenzeit $t = \frac{n}{g}$ der Anteil an Molekülen im Zustand i-k

$$z = \pi_i \varphi_i \left[1 + \varphi_i(1-\pi_i) + \varphi_i^2(1-\pi_i)^2 + \varphi_i^3(1-\pi_i)^3 + \ldots\ldots + \varphi_i^n(1-\pi_i)^n\right] \quad (47)$$

beträgt. In ausreichender Näherung kann (47) ausgedrückt werden als:

$$z(t) = \pi_i \varphi_i \frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log \varphi_i(1-\pi_i} \quad (48)$$

Die so gebildeten Moleküle i-k sind demselben Prozeß unterworfen und geben im Verhältnis

$$\pi_{i-k}\varphi_{i-k}\frac{[\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})]^{gt}-1}{\log \varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})}$$

Anlaß zu Molekülen i-k-m. Der Prozeß kommt zum Stillstand, wenn der Zustand i-k-m derart ist, daß keine stabilen Gitterabstände, kleiner als 0.94 r_{i-k-m} existieren. Dies ereignet sich insbesondere, wenn σ_{i-k-m} der rechtwinklige Querschnitt der Ketten im festen Zustand ist, d. h. wenn der Zustand i-k-m dem Zustand S in unserer allgemeinen Nomenklatur entspricht. Tatsächlich ist der aktivierte Zustand eines Moleküls im Zustand S ein instabiler Zustand O, mit $r_O < r_S$, ein Spannungszustand, der der Abstoßung zwischen den Molekülen entspricht, also in den gewählten Bezeichnungen einem Zustand mit negativer Wechselwirkungsenergie. Daraus folgt, daß τ_{i-k-m}, p_{i-k-m}, t_{i-k-m}, und φ_{i-k-m} praktisch gleich Null sind. Wenn also der Film ursprünglich aus N Molekülen i gebildet ist, so hat man nach Verlauf der Zeit t:

$$N\left[1-\pi_i\varphi_i\frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}\right] \quad \text{Moleküle i}$$

$$N\pi_i\varphi_i\frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}\left[1-\pi_{i-k}\varphi_{i-k}\frac{[\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})]^{gt}-1}{\log\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})}\right] \text{Moleküle } _{i-k}$$

$$N\pi_i\pi_{i-k}\varphi_i\varphi_{i-k}\frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}\cdot\frac{[\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})]^{gt}-1}{\log\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})} \text{ Moleküle } _{i-k-m}$$

Es ergibt sich aus dem Vorhergehenden, daß die freie Aktivierungsenergie eine Funktion der Fließdauer ist und daß man anstelle von ΔF_i hat. Die letzte Klammer hat nur Sinn, wenn ΔF_{i-k-m} definiert ist, d. h. wenn die Bezirke des Filmes im Zustand S fließen, ohne zu zerbrechen. Dies ist im allgemeinen mit kleinen Geschwindigkeitsgradienten verbunden. Aus Gl. (49) folgt, daß dann, wenn die π und φ nicht mehr extrem klein sind, μ für einen gegebenen Wert von g, im allgemeinen eine mit t wachsende Funktion wird. Dagegen hängt der Sinn der Änderung in Funktion von g für einen von Null verschiedenen Wert von t von mehreren Parametern ab. Zur Vereinfachung beschränken wir uns auf die Diskussion des Falles, bei dem der Zustand i-k schon einen Zustand S darstellt. Gl. (49) reduziert sich dann auf:

Wenn g und t gleichartig variieren, wird die Änderung von μ sehr kompliziert, wie man aus den experimentellen Beispielen der Tab. 10 feststellt. Betrachten wir den sehr einfachen Fall, bei dem nach einem Fließen unter einem Geschwindigkeitsgradienten g während einer Zeit t ein Fließen für die Zeit t^1 unter dem Geschwindigkeitsgradienten g^1 folgt. Nach Verlauf der Zeit t ist der Anteil an Molekülen i-k gleich z, und der Anteil an Molekülen i ist gleich l-z. Nach Ablauf der Zeit $t+t^1$ ist der Anteil an Molekülen i gleich l-z^1 und der Anteil an Molekülen i-k ist gleich z^1, wobei z durch Gl. (48) definiert ist und z^1 durch

mit

$$\varphi_i' \quad e^{-\frac{1}{g^1 t_i}} \quad (44')$$

gegeben ist.

$$\Delta F_i = \Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i') + \pi_i\varphi_i\frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}[\Delta F_{i-k} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i)' - p_{i-k}(\Delta F_{i-k} - \Delta F_{i-k}')]$$

$$+\pi_i\cdot\pi_{i-k}\varphi_i\varphi_{i-k}\frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}\cdot\frac{[\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})]^{gt}-1}{\log\varphi_{i-k}(1-\pi_{i-k})}[\Delta F_{i-k-m} - \Delta F_{i-k} + p_{i-k}(\Delta F_{i-k} - \Delta F_{i-k}')] \quad (49)$$

$$\Delta F = \Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i') + \pi_i\varphi_i\frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}[\Delta F_{i-k} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')]. \quad (50)$$

$$z' \approx \left[z + \frac{\pi_i\varphi_i'}{\log\varphi_i'(1-\pi_i)}\right]\left[\varphi_i'(1-\pi_i)\right]^{g't'} - \frac{\pi_i\varphi'_i}{\log\varphi_i'(1-\pi_i)} \quad \text{mit } g_i' = \exp\cdot -\frac{1}{g^1 t_i} \quad (48')$$

Tabelle 10

Variation der Oberflächenviskosität als Funktion der Zeit

					Cetylalkohol bei 18° C					
i = A	t = 6 min.	7	9	10	14	16	115	120	125	152
	g = 1,43	1,68	1,98	2,2	2,49	2,94	1,4	1,84	2,58	3,25
	$\mu . 10^2$ = 3,4	3,5	3,3	3,2	3,1	2,9	4	3,8	3,5	3,2
					Stearylalkohol bei 19° C					
i = B	t = 3 min.	14	23	29	38	46	51	63	72	83
	g = 0,6	1,3	1,66	2,13	2,49	2,91	2,94	2,37	1,88	0,94
	$\mu . 10^3$ = 2,7	2,5	2,2	3,4	5,9	3,8	3,1	5,7	5,2	8,5
i = A′	t = 4 min.	28	44	52	68	74	78	84		
	g = 0.61	1,76	2,24	2,6	2,46	2,17	1,84	1,5		
	$\mu . 10^3$ = 3	4,2	5,1	6,9	6,6	6,6	6,4	7,1		
i = A	t = 2 min.	9	27	35	51	65	78	84	93	
	g = 0,28	0,57	1,97	2,32	2,29	2,91	1,97	1,13	0,59	
	$\mu . 10^3$ = 4,4	4,3	3,3	3,3	11	9,4	11,6	16,9	16,6	
					Stearinamid bei 20° C					
i = B″	t = 8 min.	18	25	34	40	48	57	75	77	81	87
	g = 2,71	1,42	1,36	1,28	1,14	0,95	0,87	0,38	0,3	0,23	0,19
	$\mu . 10^2$ = 1,02	6,27	6,7	7,33	8,82	11,2	12,5	32,2	41,4	54	67,8
	t = 93	100	113	135							
	g = 0,18	0,14	0,11	0,08							
	$\mu . 10$ = 7,08	9,03	11,8	15,3							

Dabei beträgt

$$\Delta \mathcal{F} = \Delta \mathcal{F}_i - p_i(\Delta \mathcal{F}_i - \Delta \mathcal{F}_i') + \pi_i \left\{ \varphi_i' \frac{[\varphi_i'(1-\pi_i)^{g't'}}{\log \varphi_i'(1-\pi_i)} + \varphi_i [\varphi_i'(1-\pi_i)]^{g't'} \frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log \varphi_i(1-\pi_i)} \right\} \cdot$$

$$\cdot [\Delta \mathcal{F}_{i-k} - \Delta \mathcal{F}_i + p_i(\Delta \mathcal{F}_i - \Delta \mathcal{F}_i')] \tag{51}$$

Dies zeigt die große Zahl von Parametern, von denen die Aktivierungsenergie und auch die Oberflächenviskosität abhängt, und zwar nicht allein von dem Wesen des jetzigen Fließens des Filmes, sondern auch von allen früheren Vorgängen.

Man ersieht aus Gl. (50), daß die Grenzwerte von μ für $t = 0$ — wie in den vorhergehenden Paragraphen ausgeführt — erlauben, $\Delta \mathcal{F}_i$, $\Delta \mathcal{F}_i'$, p_i, τ_i und W_{i-k} (0,94 r_i) zu bestimmen. So lassen sich aus Werten von μ für $t = \infty$ und großes g $(\Delta \mathcal{F}_{i-k} - \Delta \mathcal{F}_i') \frac{\pi_i}{\log(1-\pi_i)}$ bestimmen, und wenn man genügend kleines π_i annimmt, sodaß $\frac{\pi_i}{\log(1-\pi_i)} \sim 1$ ist, erhält man $\Delta \mathcal{F}_{i-k}$. Diese letztere Hypothese ist zulässig. Tatsächlich resultiert weil $0{,}94\, r_i \gg r_{i-k}$ aus Gl. (33) und (45), daß t_i nicht wesentlich kleiner sein kann als τ_i, und daß im allgemeinen $t_i > \tau_i$ ist. Man hat gesehen, daß die τ_i von der Größenordnung einer Sekunde und um so größer sind, als die Zustände mehr kondensiert sind. Es folgt daraus, daß, falls g nicht mehr sehr klein ist, φ_i von 1 wenig verschieden wird. Nun zeigt die Erfahrung, daß die Variation von μ als Funktion der Zeit relativ langsam erfolgt, aber oft mit großer Amplitude; das zieht nach sich, daß π_i relativ klein ist. Daher reduziert sich für nicht sehr kleines g und damit für $\varphi_i(1-\pi_i)$ ungefähr gleich 1 Gl. (48 auf:

$$z = \frac{\pi_i \varphi_i}{1+\pi_i-\varphi_i} \left[1 - e^{-(1+\pi_i-\varphi_i)gt} \right] \tag{48''}$$

und man kann in 1. Näherung Gleichung (50) ersetzen durch:

$$\mathcal{F} = \Delta \mathcal{F}_i - p_i(\Delta \mathcal{F}_i - \Delta \mathcal{F}_i') + [\Delta \mathcal{F}_{i-k} - \Delta \mathcal{F}_i + p_i(\Delta \mathcal{F}_i - \Delta \mathcal{F}_i')] \frac{\pi_i \varphi_i}{1+\pi_i-\varphi_i} \left[1 - e^{-(1+\pi_i-\varphi_i)gt} \right] \tag{50'}$$

In derselben Weise reduziert sich (51) auf

$$\Delta F = \Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i') + \pi_i \left\{ \varphi_i' \frac{1-exp.-(1+\pi_i-\varphi_i')g't'}{1+\pi_i-\varphi_i'} + \varphi_i \frac{1-exp.-(1+\pi_i-\varphi_i)gt}{1+\pi_i-\varphi_i} \cdot exp.-(1+\pi_i-\varphi_i')g't' \right\} \cdot [\Delta F_{i-k} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')] \quad (51')$$

Man kann nicht einfach durch (50') die Werte für π_i und φ_i aus den experimentellen μ-Werten ableiten, aber man kann, da π_i klein und φ_i ungefähr gleich 1 ist, mit sukzessiver Approximation arbeiten. So kann man mit Hilfe von μ-Werten bei genügend großem Geschwindigkeitsgradienten einen angenäherten Wert für π_i berechnen, indem man t klein und $\varphi_i = 1$ annimmt. (50') reduziert sich dann auf:

$$\Delta F = \Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i) + \left[\Delta F_{i-k} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')\right]\left[1 - e - \pi_i gt\right]. \quad (50'')$$

Wenn man jetzt die Werte von μ für relativ großes t betrachtet und den vorher gefundenen Wert von π_i anwendet, läßt sich ein angenäherter Wert für φ_i erhalten weil (50') sich auf

$$\Delta F = \Delta F_i - p_i(\Delta F_i - \Delta F_i') + \left[\Delta F_{i-k} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')\right] \frac{\pi_i \varphi_i}{1+\pi_i-\varphi_i}. \quad (50''')$$

reduziert.

So kann man $W_{i-k}(r_{i-k})$ mit Hilfe von (44) und (45) errechnen. Wenn man

$W_{i-k}(r_{i-k})$ und $W_{i-k}(0{,}94\ r_i)$

kennt, gibt uns Gleichung (43) $W_i(r_i)$. In Tab. 11 sind einige Beispiele der so für die molekularen Größen der Zustände i und i-k erhaltenen Approximationswerte zusammengestellt. Man sieht also, daß das nicht-Newtonsche Verhalten mit der vergrößerten mittleren Lebensdauer der Mikro-Aggregate im Zustand S, die durch das Fließen erzeugt werden, verbunden ist. Die mittlere Lebensdauer dieser metastabilen Mikro-Aggregate kann mehr Zehner an Minuten betragen (selbst die Größenordnung einer Stunde im Falle von Stearinamid). Das läßt die extrem langsame Gleichgewichtseinstellung bei Kompression oder Ausdehnung gewisser monomolekularer Filme und die entsprechenden Hysterese-Phänomene verständlich werden (38).

Im allgemeinen Fall, in dem der Film ursprünglich aus i und i-l Molekülen gebildet wird, bleiben die vorstehenden Überlegungen offensichtlich gültig. Und wie im Fall der von der Zeit unabhängigen nicht-Newtonschen Viskosität leiten sich die entsprechenden Gleichungen sehr einfach von den vorangehenden ab. Doch ist ihre Verwendung zur Ermittlung der Molekülgrößen kompliziert und erfordert die Kenntnis von μ-Werten bei mehreren verschiedenen Anfangszusammensetzungen des Films. Praktisch ist es einfacher, auf die Interpolationswerte von μ für jeden stabilen molekularen Zustand zurückzugehen. Ein besonders interessanter Fall ist der, bei dem der Zustand i-l schon dem Zustand S entspricht. Die ursprüngliche Zusammensetzung des Films sei aus N(l-x) Molekülen i und Nx Moleküle i-l. Nach einer Fließzeit t mit einem konstanten Geschwindigkeitsgradienten g sei diese Zusammensetzung gleich N(l-x)(l-z) Moleküle i und N[x+z(l-x)] Moleküle i-l, wobei z immer durch Gl. (48) bestimmt ist. Man kann also für ΔF schreiben:

$$\Delta F = \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i') + x\left[\Delta F_{i-1} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')\right] + z(1-x)\left[\Delta F_{i-1} - \Delta F_i + p_i(\Delta F_i - \Delta F_i')\right]. \quad (52)$$

Tabelle 11

i	σ_i	r_i	ΔF_i	$\Delta F'_i$	τ_i	$\pi_i \times 10^3$	t_i	i-k	σ_{i-k}	r_{i-k}	ΔF_{i-k}	$W_{i-k}(r_{i-k})$	$0{,}94\ r_i$	$W_{i-k}(0{,}94\ r_i)$	$W_i(r_i)$
								Cetylalkohol							
A	19,5	4,77	9060	7650	1,84	1,32	1600	S	18,5	4,44	9900	13110	4,48	10420	10020
								Octodecylalkohol							
B	20,5	4,88	8800	7220	3,	1,69	1720	S	18,5	4,44	9340	13170	4,59	10570	10160
A'	20	4,83	8955	7655	3,37	1,76	—	—	—	—	—	—	4,54	10620	10230
A	19,5	4,77	9160	7710	3,8	1,8	—	—	—	—	—	—	4,48	10700	10320
								Stearinamid							
B''	21,5	5,02	10030	8025	3,66	0,91	5400	S	18,5	4,44	11890	13620	4,71	10630	10300

Aus dieser Formel erkennt man, daß bei gegebenem Geschwindigkeitsgradienten die Amplitude der Variation der Oberflächenviskosität im Verlauf einer gegebenen Zeit umso kleiner ist, je größer x wird. Das steht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für den Oktodecylalkohol bei 19° C erhöht sich nach 1 Stunde Fließen unter dem mittleren Fließgradienten 1,7 die Oberflächenviskosität auf das 6,4fache bei einem Oberflächendruck von 15 dyn, auf das 5fache bei 20 dyn und auf das 4fache bei 25 dyn.

Variation des molaren Flächenbedarfs und Phasenumwandlungen, verursacht durch das Fließen

Eine Folge des bisher behandelten Wechselprozesses ist die Änderung der durch den Film bei konstantem Druck im Verlauf des Fließens bedeckten Fläche. Moleküle, die aus dem Zustand i in den Zustand i-k mit der Gitterdistanz r_{i-k} übergegangen sind, besetzen statt der Fläche σ_i die Fläche σ_{i-k}. Außerdem ergibt sich, daß Moleküle i, die den Platz wechseln, ohne daß die benachbarten schon in ihre normalen Stellungen zurückgefallen sind, so wirken, als ob sie eine mittlere Fläche von 1,07 σ_i anstelle von σ_i einnahmen. Daraus folgt, daß in einem ursprünglich aus Molekülen im Zustand i gebildeten Film — wenn man sich zur Vereinfachung wieder auf den Fall i-k als Endzustand S beschränkt — man anstelle von $\sigma = \sigma_i = \text{Cte}$ nach dem Fließen von der Dauer t und dem Geschwindigkeitsgradienten g eine mittlere molekulare Fläche:

$$\sigma = (1+0{,}07\,p_i)\,\sigma_i + \pi_i\,\varphi_i \frac{[\varphi_i(1-\pi_i)]^{gt}-1}{\log \varphi_i(1-\pi_i)} \cdot [\sigma_{i-k} - (1+0{,}07\,p_i)\,\sigma_i] \qquad (53)$$

beobachtet.

(53) zeigt, daß bei nicht-Newtonscher Viskosität ohne erhebliche Zeitverlaufsänderung der scheinbare molekulare Flächenbedarf bei konstantem Druck mit dem Geschwindigkeitsgradienten wächst, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wenn eine Viskositätsänderung im Laufe der Zeit bei konstantem Geschwindigkeitsgradienten stattfindet, sinkt der molekulare Flächenbedarf von $(1{,}07\ p_i)\ \sigma_i$ auf

$$\left[\frac{\pi_i\varphi_i}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}+1\right](1+0{,}07\,p_i)\,\sigma_i - \frac{\pi_i\varphi_i}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}\cdot\sigma_{i-}$$

Sind σ_i und σ_{i-k} bekannt, kann man p_i und daraus τ_i und $\frac{\pi_i\varphi_i}{\log\varphi_i(1-\pi_i)}$ ableiten. Ist g relativ groß und π_i relativ klein, so stellt die Fläche σ_{i-k} die untere Grenze dar, wiederum in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bei der Annahme, bei der $\varphi_i(1-\pi_i)$ ungefähr gleich 1 ist, läßt sich Gl. (53) schreiben:

$$\sigma = (1+0{,}07\,p_i)\,\sigma_i + \frac{\pi_i\varphi_i}{1+\pi_i-\varphi_i}\cdot[\sigma_{i-k} - (1+0{,}07\,p_i)\,\sigma_i]\left[1-e^{-(1+\pi_i-\varphi_i)gt}\right] \qquad (53$$

Tabelle 12

Relative Variation des scheinbaren molekularen Flächenbedarfs

Cetylalkohol bei 20° C

i = A	t = 12 min.	17	35	
	g = 1,11	1,3	1,39	
	$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ = 1,6 %	2,2	2,4	

Stearinalkohol bei 20° C

i = A	t = 12 min.	35	85	145	
	g = 1,95	1,9	1,78	1,78	
	$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ = 0,5 %	1,1	1,25	1,4	

Stearinamid bei 20° C

i = B''	t = 10 min.	20	32	56	83	105	145	185	225	245	255
	g = 2,83	2,83	1,28	1,08	1	0,92	0,83	0,68	0,55	0,48	0,47
	$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ = 2,7 %	3,6	4,7	5,3	5,5	5,8	6,4	7,1	7,8	8,4	8,7
	t = 265	275	285	295	318	327	340				
	g = 0,42	0,38	0,36	0,33	0,3	0,25	0,21				
	$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$ = 9,3 %	9,8	10,4	10,7	10,9	11,4	12				

Aus dieser ergibt sich auf gleiche Art, wie im vorhergehenden Paragraphen gezeigt, die Möglichkeit, mit sukzessiver Näherung die molekularen Größen aus der Variation von σ abzuleiten, allerdings mit geringerer Genauigkeit als aus Oberflächenviskositätsmessungen. In Tab. 12 sind einige Beispiele für die Variation von σ zusammengestellt, wenn t und g verändert werden.

Aus der vorstehend beschriebenen Ableitung zeigt sich, daß der Effekt des Fließens eines molekularen Films auf seine Struktur einer Verschiebung längs der Isotherme gleichwertig ist, doch ohne daß die entsprechende Variation des Oberflächendruckes erfolgt. Die Konsequenz dieser Verlagerung ist in gewissen Fällen das Auftreten von Entmischungserscheinungen im Verlauf des Fließens, insbesondere das Auftreten fester Phasen. Gerade dies wird beispielsweise mit Cetylalkohol bei 19° unter 15 dyn Druck beobachtet, überhaupt mit Stearinamiden ungefähr bei 20° und bei Drucken von 20 bis 25 dyn. Im letzteren Falle sieht man an dem festen oder dem beweglichen Ring eine feste Krone sich aufbauen. Mit Stearinamin bei 20 dyn und 20,5° C bildet sich eine dicke Gel-Krone unter der Einwirkung der Bewegung. Doch sind entsprechend der Bedingung ihrer Bildung diese festen Phasen metastabil, und man beobachtet bei Beendigung der Filmbewegung die mehr oder weniger rasche Auflösung der festen Stellen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist die enge Korrelation aufgezeigt, die zwischen der Struktur von Oberflächenfilmen und ihren rheologischen Eigenschaften besteht. Sie ergibt gleichzeitig, daß die molekulare Struktur selbst in starkem Maße vom Bewegungszustand des Systems abhängt. Gleiche Betrachtungen können natürlich auf dreidimensionale Systeme angewendet werden, und es gibt zweifellos Vorgänge von dem hier beschriebenen Typ, die Ursprung der rheologischen und optischen Besonderheiten zahlreicher kolloider Systeme darstellen, z. B. der dynamischen Turbidität (des dynamischen Lichtstreuungsvermögens).

Literaturverzeichnis

1) Joly, M., J. de Physique **8**, 471 (1937) und **9**, 345 (1938).
2) Joly, M., Kolloid-Z. **89**, 26 (1939).
3) Harkins, W. D. und R. J. Myers Nature **140**, 465 (1937).
4) Myers, R. J. und W. D. Harkins J. Chem. Phys. **5**, 601 (1937).
5) Harkins, W. D. und J. G. Kirkwood Nature **141**, 38 (1938).
6) Harkins, W. D. und J. G. Kirkwood J. Chem. Phys. **6**, 53 u. 298 (1938).
7) Harkins, W. D. und J. G. Kirkwood Phys. Rev. **53**, 322 (1938).
8) Langmuir, I. Science **84**, 378 (1936).
9) Langmuir, I. und V. J. Schaefer J. Am. Chem. Soc. **59**, 3400 (1937).
10) Joly, M., J. Chim. Phys. **36**, 285 (1939).
11) Fourt, L. und W. D. Harkins J. Phys. Chem. **42**, 897 (1938).
12) Chaminade, R., D. G. Dervichian und M. Joly, J. Chim. Phys. **47**, 883 (1950).
13) Joly, M., J. Chim. Phys. **44**, 206 (1937).
14) Mérigoux, R., C. R. **202**, 2049 (1936); **203**, 848 (1936); **205**, 115 (1937).
15) Schulman, J. H. und T. Teorell Trans. Faraday Soc. **34**, 1337 (1938).
16) Joly, M., Proceeding International Rheological Congress. (Amsterdam 1949).
17) Dervichian, D. G., J. de Physique **10**, 333 (1939).
18) Joly, M., J. Coll. Sci. **5**, 49 (1950).
19) Trapeznikov, A. A., Acta Phys. Chem. URSS **10**, 65 (1939); **29**, 553 (1944).
20) Trapeznikov, A. A., C. R. Acad. Sci. URSS **30**, 321 (1941).
21) Fourt, L., J. Phys. Chem. **43**, 887 (1939).
22) Joly, M., Surface Chemistry (London 1949).
23) Joly, M., Biochim. et Biophys. Acta **2**, 624 (1948).
24) Joly, M., Surface Chemistry (London 1949).
25) Dervichian, D. G., Surface Chemistry (London 1949).
26) Dervichian, D. G. und M. Joly C. R. **206**, 326 (1938); **208**, 1488 (1939).
27) Dervichian, D. G. und M. Joly J. Physique **10**, 375 (1939).
28) Joly, M., J. Physique **7**, 83 u. 112 (1946).
29) Ewell, R. H. und H. Eyring J. Chem. Phys. **5**, 726 (1937).
30) Moore, W. J. und H. Eyring J. Chem. Phys. **6**, 391 (1938).
31) Joly, M., J. Chim. Phys. **44**, 213 (1947).
32) Glasstone, S., K. J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes (New York 1941).
33) Dunkel, M., Z. Phys. Chem. **A 138**, 42 (1928).
34) Joly, M., J. Physique, II, **171** (1950).
35) Langmuir, I. und Dushman, Phys. Rev. **20**, 113 (1922).
36) Frenkel, J., Kinetic Theory of Liquids (Oxford 1946).
37) Dervichian, D. G. Kolloid-Z. (sous presse).

Diskussionsbemerkungen:

H. Theile (Hannover). Ich darf darauf hinweisen, daß die gefundene Wechselwirkungsenergie größenordnungsmäßig gleich der Schmelzwärme ist.

Van den Berg (Leiden). Fügt man einer Seifelösung (z. B. Na-Oleat, 2%) eine konzentrierte Kaliumsalzlösung hinzu (z. B. KCl-Lösung bis zu einer Endkonzentration von 1 n im System), so entsteht ein sehr viskoses und elastisches System. Die physikalischen Eigenschaften derartiger Systeme sind beschrieben in den Proc. Kon. Acad. v. Wetensch., Dd. IL—LIII.

Bei lebhafter Agitation trüben sich diese Systeme; bei Aufhören der Bewegung klären sie sich wieder in wenigen Sekunden völlig auf. Unserer Meinung nach soll aber diese Trübung nicht als eine Phasenänderung angesehen werden, sondern vielmehr als eine zeitliche Verlängerung der zwei-

fellos sehr großen Seifenmizellen bis über die Wellenlänge des Lichtes oder als durch eine Orientierung auftretende Fluktuationen im Brechungsindex. Daher glauben wir nicht, daß diese Erscheinung im direkten Zusammenhang mit den von Herrn Joly beschriebenen Phänomenen steht.

F. H. Müller (Marburg). Ebenso wie bei den Ausführungen von Herrn Dervichian bin ich erstaunt über die Größe der Relaxationszeitwerte. Offensichtlich setzt der Fortfall des dritten Freiheitsgrades für die Platzwechsel beim Relaxieren den zeitlichen Abbau irgendwelcher Spannungen außerordentlich stark herab. In der Tat würde, wenn man zum eindimensionalen Fall (Ketten) überginge, der Ablauf von Relaxationsprozessen nochmals wesentlich verlangsamt werden. Mir scheint erneut, daß man aus detaillierten Vergleichen von Relaxationsmessungen an Stoffen mit dreidimensionaler Erstreckung und an zweidimensionalen Filmen, etwa aus dem Vergleich von Strukturviskositäten, aufschlußreiche Hinweise über Einzelheiten der Vorgänge würde gewinnen können.

Schlußreferat: M. Joly (Paris).

Le temps de relaxation très élevés sont dus en partie, ainsi que le signale le Professeur Müller, à l'absence de degré de liberté de déplacement suivant les normales à la surface, mais aussi, et surtout, dans le cas des films condensés, aux très fortes interactions entre les molécules (provoquées en particulier par les liaisons hydrogènes) ainsi qu'au fait que chaque molécule de la couche insoluble doit entrainer dans ses déplacements toutes les molécules d'eau qui sont rigidement liées à son groupement polaire.

Ainsi que le remarque le Professeur Thiele, les énergies d'interaction sont du même ordre de grandeur que les chaleurs de fusion ou de vaporisation. La preuve en est donnée par l'excellent accord entre les valeurs des énergies d'activation déduites des valeurs expérimentales de la viscosité superficielle et celles calculées à partir des incréments de chaleur de cohésion de chaque groupement fonctionnel, a condition, évidemment, de tenir compte des molécules d'eau solidaires de chaque molécule de la couche insoluble. (J. Chimie-Physique **44** (1947) 213).

Le phénomène signalé par le Dr. Van den Berg, pour lequel j'ai proposé le nom de turbidité dynamique et dont j'ai donné des exemples dans le cas des protéines (Bull. Soc. Chim. biol. **31** (1949) 108 et **32** (1950) 908) est effectivement lié à des fluctuations de densité provoquées par l'orientation d'écoulement. Ainsi que je l'ai montré (B. B. A. 8 (1952) 245) il y correspond la formation d'agrégats temporaires dont la fréquence d'apparition et la durée de vie moyenne sont fonction du gradient de vitesse et de l'énergie potentielle d'interaction entre les particules colloïdales. Ce changement temporaire, sous l'effet de l'écoulement, du degré de dispersion du colloïde, peut être assimilé en première approximation à un changement de phase métastable d'ordre supérieur. De plus, dans certains cas l'écoulement provoque une démixtion irréversible, avec précipitation de la proteine dont la remise en solution n'est pas spontanée lorsque le système est à nouveau immobile; on est alors en présence d'un véritable changement de phase de premier ordre provoqué par l'écoulement.

Wissenschaftliche Kurzberichte

(Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Leverkusen)

Innermolekularer Wasserstoffbrückenzehnring

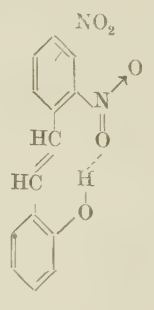
Von H. Hoyer

(Eingegangen am 8. Februar 1952)

Bei der Erörterung der Frage, ob starke innermolekulare Wasserstoffbrücken mit höherer Gliederzahl als 6 möglich sind, führten Überlegungen über notwendige sterische Bedingungen und über Bindungsverhältnisse zu der Vorstellung, daß Zehnringe mit durchgehendem konjugiertem Bindungssystem existieren sollten, wie einer z. B. im trans-o-Oxy-o'-nitrostilben vorkommen müßte. Daraufhin wurde (aus Salizylaldehyd und Trinitrotoluol in Gegenwart von Piperidin) die Verbindung I (F = 154° C) synthetisiert und ihre chromatographischen, chemischen und ultrarotspektroskopischen Eigenschaften studiert. Ungeklärt blieb, ob eine cis- oder trans-Form vorliegt.

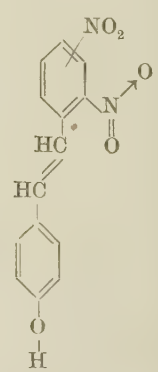
Die Verbindung, in Benzol gelöst, durchwanderte ein Silikagelrohr im Gegensatz zu ihrem Isomeren II sehr schnell, und ihre Hydroxylgruppe ist schwer acetylierbar, beides Eigenschaften, die für starke innermolekulare Wasserstoffbrücken des Sechsringtyps charakteristisch sind. Im Ultrarotspektrum der Verbindung (CCl_4-Lösung) fehlt die OH-Valenzfrequenz an der gewohnten Stelle bei ~ 2,747 μ, während das isomere 4-Oxy-2', 4'-dinitrostilben (II) eine sehr scharfe, intensive

I



2-Oxy-2', x'-dinitrostilben
x' = 2' oder 4'
F 154 °

II



4-Oxy-2', 4'-dinitrostilben

F = 161 °C

sive Bande bei 2,747 μ besitzt. Die Verstärkung der Ultrarotabsorption des 2-Oxy-2′, x′-dinitrostilbens im benachbarten CH-Gebiet weist offensichtlich auf eine Verlagerung dieser fehlenden OH-Absorption in das Gebiet der CH-Valenzschwingungen hin, wie sie bei Sechsringen bekannt ist[1]).

Die Analogie zum chemischen, ultrarotspektroskopischen und Adsorptionsverhalten[2]) der bekannten Wasserstoffbrückensechsringe ist vollkommen. Damit ist bewiesen, daß es zehngliedrige Ringe mit starker innermolekularer Wasserstoffbrücke gibt. Durch die Auffindung dieser Zehnringe bei Stilbenderivaten eröffnet sich die Aussicht, in der Lage der OH-Banden ebener und unebener Isomere (trans- und cis-Formen) ein Kriterium für die Beteiligung der Resonanz beim Zustandekommen der Wasserstoffbrückenbindung zu gewinnen.

Herrn Prof. Dr. Mecke danke ich für die Aufnahme der Ultrarotspektren, Herrn Dipl.-Chem. Corcilius für Mitarbeit bei der Präparation.

[1]) Buswell, Deitz und Rodebush, Journ. Chem. Phys. **5**, 501 (1937).

[2]) H. Hoyer, Kolloid-Z. **116**, 121 (1950); Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **54**, 413 (1950).

Berichtigung

Einige Beispiele für organische, mit Wirkungsgruppen ausgerüstete Hochpolymere und Permutoide; ihre Herstellung, ihr optisches und reaktives Verhalten

Von W. Lautsch unter Mitarbeit von W. Broser, W. Biedermann, U. Döring und H. Zoschke
Kolloid-Z. **125**, 72 (1952)

Auf Seite 73 muß es heißen:

„Die Aufnahme der Spektren des obenerwähnten Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-äthylamids bzw. -polyäthylenimids bei verschiedenem p_H ermöglichte die Zuordnung der verschiedenen Spektraltypen zu denen der freien Base, des einfach und doppelt geladenen Kations, sowie die Ermittlung der Dissoziationskonstanten der Kationensäuren beider Verbindungen, deren negative Logarithmen die p_K-Werte darstellen[3]). Es ergaben sich bemerkenswerte Unterschiede bei der niedermolekularen Verbindung und derselben als im Hochpolymeren gebundenen Wirkungsgruppe: Die p_K-Werte der einfach geladenen Kationensäure betrugen im ersteren Falle 2,7; im letzteren 3,75."

Bücherbesprechungen

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, herausgegeben vom Gmelin-Institut in Clausthal-Zellerfeld. (Weinheim 1950, Verlag Chemie).

Dem Berichterstatter liegen vor: System Nr. 18, Antimon, Teil A, Lieferung 3 (1950), Bildung und Darstellung des Metalls; Nr. 28, Calcium, Teil A, Lfrg. 1 (1950), Geschichtliches; Nr. 35 Aluminium, Teil A, Lfrg. 8 (1950), Ternäre Legierungssysteme Al/Fe/C und Al/Fe/Si; Nr. 62, Gold, Lfrg. 1 (1950), Geschichtliches; Nr. 68, Platin, Teil A, Lfrg. 6 (1951), Die Legierungen der Platinmetalle Osmium, Iridium, Platin; Nr. 41 Titan (1951) und die einleitenden Seiten VI—XXVII.

Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf die Bedeutung der achten Auflage des Gmelin hinzuweisen. Ebenso allgemein bekannt dürfte es sein, daß die Herausgeber erst in jahrelanger Arbeit die fast völlige Zerstörung des Archivs und aller ihrer Hilfsmittel überwinden mußten, bis sie vor etwa zwei Jahren wieder mit den ersten Lieferungen hervortreten konnten. Die neuen Verhältnisse erforderten jedoch eine Änderung des bisherigen Arbeitsplanes. Durch strafferes Zusammenfassen und durch Beschränkung der Grenzgebiete auf das für den Chemiker Notwendige soll der Umfang des Werkes herabgesetzt und der vollständige Abschluß in etwa zehn Jahren ermöglicht werden. Als Stichtag für die Erfassung der Literatur wurde für alle noch erscheinenden Bände einheitlich der 1. Januar 1950 festgesetzt. Ergänzungsbände sollen die bereits erschienenen älteren Teile ebenfalls bis zu dem allgemeinen Literaturschlußtermin 1. 1. 1950 fortführen, so daß nach ihrem Abschluß die 8. Auflage des Gmelin das gesamte Schrifttum der anorganischen Chemie und ihrer Randgebiet- bis Ende 1949 enthalten wird.

Die Neuauflage des Gmelin wurde durch die größtmögliche Vollständigkeit und Zuverlässigkeit der Angaben weltbekannt, und auch die bisher erschienenen Nachkriegslieferungen zeigen dieselbe Sorgfalt der Bearbeitung. Die oben erwähnte Beschränkung des Arbeitsplanes bringt für Interessenten aus den Randgebieten die Gefahr mit sich, daß sie das ihnen wichtige Material im Gmelin nicht mehr so vollständig bearbeitet finden wie bisher. So werden die Angaben über Nachweise und Bestimmungsweisen der Elemente in Zukunft dem Handbuch der analytischen Chemie überlassen. Für das Gebiet der Kolloidchemie besteht aber wohl keine Befürchtung; dies zeigen die vorliegenden Teillieferungen. Entsprechend der kulturgeschichtlichen Bedeutung des Goldes werden in der Lieferung 1 ausführliche Angaben über die schon im Altertum bekannte Herstellung von Rubinglas gemacht, ein eigenes Kapitel ist der Geschichte des kolloiden Goldes gewidmet, und auch die Abschnitte über das Färben von Gold werden beim Kolloidchemiker Interesse finden. Auch der neue Titanband widmet nicht nur der Darstellung und den Eigenschaften von Titandioxyd-Solen ein eigenes Kapitel, sondern bringt auch in den andern Abschnitten dem Kolloidchemiker zahlreiche Anregungen. Ebenso sei an dieser Stelle auf die Literaturzusammenstellung über kolloides Antimon im Antimonband A 3 hingewiesen, die zahlreichen Einzelangaben von kolloidchemischer Bedeutung, vor allem in der Platin-Teillieferung, sind wohl nur bei intensivem Durcharbeiten

auffindbar. Daß aber solche Informationen über kolloide Zustände, katalytisches Verhalten von Legierungen oder Metallen, über pulvermetallurgische Eigenschaften und andere Grenzfragen vom Wissenschaftler nur im Gmelin in dieser Vollständigkeit gefunden werden können, braucht dem Fachmann nicht mehr gesagt zu werden.

Bei der Zitierung dieser Zeitschrift fällt die (Gmelin)-Abkürzung Koll.-Z. auf, während die international gültige Abkürzung Kolloid-Z. ist. In Anbetracht solcher Abweichungen ist es begrüßenswert, daß auf den Seiten VI—XXVII eine Zusammenstellung aller im Gmelin verwendeten Zeitschriftenabkürzungen neben sonstigen organisatorischen Angaben erschien.

C. Mahr (Marburg/L.)

Handbuch der Mikroskopie in der Technik, Band V: Mikroskopie des Holzes und des Papiers. Von H. Freund-Wetzlar. Teil 1 und 2. XLVI, 891 Seiten mit 596 teilweise farbigen Abb. (Frankfurt a. M. 1951, Umschau-Verlag). Preis: geb. DM 138,—.

Insofern den Kolloidforscher viele der Stoffe, deren mikroskopische Untersuchung hier gezeigt wird, wesentlich angehen, muß auch an dieser Stelle dieses durch die Mannigfaltigkeit des Inhalts und die hervorragende Ausstattung ausgezeichnete Handbuch über die Anwendung der Mikroskopie in der industriellen Forschung und in der Betriebskontrolle kurz angezeigt werden. Ohne auf alle Abschnitte der beiden soeben erschienenen Teilbände „Holz und Papier" einzugehen, sei der Leser beispielsweise im ersten Teil hingewiesen auf H. Ziegenspecks Darstellung der Methoden zur Leptonik von Holz und Holzfasern, worin er außer der Arbeitsweise in Polarisations-, Phasenkontrast-, Fluoreszenzmikroskopie, bei Untersuchung des Dichroismus und Metachroismus, von Röntgenogrammen und Elektronenmikrogrammen auch eine Zusammenfassung seiner Metachroskopie zur Bestimmung der Intermizellarräume, seiner Reaktionsdichroskopie und der Untersuchung des Dichroismus an Metallfasern gibt. Ähnlich wichtig sind im zweiten Teile andere Kapitel, wie H. v. Pechmanns Beitrag zur Holzverarbeitungstechnik, R. Runkels über die Holzfaser, die Ausführungen von G. Jayme und M. Harders-Steinhäuser zu den bei Zellstoffen so wichtigen Bestimmungen der Faserlänge und jene von W. Müller-Stoll über fossiliertes und zersetztes Holz. Besonders umfangreich ist ferner das von E. Liebert bearbeitete Kapitel zur Zellstoffkennzeichnung und Papieranalyse, das eine umfassende Untersuchung aller industriell wichtigen Eigenschaften von Papieren ermöglicht. Der Mannigfaltigkeit der Untersuchungsverfahren entspricht jene der Untersuchungsgeräte, zu deren Wahl für ein bestimmtes Arbeitsziel es sicher kaum eine bessere Informationsquelle als dieses Handbuch gibt, dessen weitere Bände deswegen auch der Kolloidforscher mit Spannung erwarten wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fluoreszenz organischer Verbindungen. Von Th. Förster-Göttingen 312 Seiten mit 81 Abb. (Göttingen 1951, Vandenhoeck u. Ruprecht). Preis DM 32.50.

Es sind in der letzten Zeit verschiedene gute Veröffentlichungen über Fluoreszenz erschienen. Unter diesen nimmt das Förstersche Buch eine Sonderstellung ein. Es behandelt nicht nur das Gebiet der Fluoreszenz von einer sehr hohen Warte, sondern es kann geradezu als Lehrbuch zur Einführung in die moderne Theorie der Lichtabsorption und Lichtemission gelten. Die Gedankengänge der modernen Quantenmechanik werden ohne allzu hohe mathematische Anforderungen in sehr klarer Form gebracht. Daneben ist aber, eine für einen Theoretiker von Format seltene Erscheinung, auch das große empirische Material der Fluoreszenz, das vielfach dem reinen Chemiker zu danken ist, in übersichtlicher und kritischer Weise so gut wie vollständig zusammengetragen, wie schon das sehr übersichtliche Literaturverzeichnis von 27 Seiten zeigt. An allen Stellen erkennt man sowohl den Chemiker, der selbst experimentell mit den Stoffen gearbeitet hat, als auch den Physiker, der viele Gebiete der Fluoreszenz und Lichtabsorption durch eigene theoretische Arbeiten bereichert hat. Auch die experimentellen Meßmethoden, bei denen ebenfalls der Verfasser neue Wege gegangen ist, sind kurz und übersichtlich dargestellt.

In neuerer Zeit zeichnen sich Methoden ab, die erlauben, auch bei Kolloiden, z. B. bei Eiweißstoffen, durch Erscheinungen der Fluoreszenzweckung und -löschung weiter in die Konstitution und Funktion dieser Stoffe einzudringen, wie z. B. die Probleme der Energieleitung in Eiweißstoffen zeigen.

Das Buch wird daher gerade dem Kolloidchemiker viele Anregungen geben und ihn auf neue Möglichkeiten zur Behandlung seiner Probleme hinweisen. Die Ausstattung des Buches in bezug auf Figuren, Druck und Papier ist vorbildlich. Der Preis ist im Verhältnis zu anderen Erscheinungen sehr mäßig zu nennen.

G. Scheibe, (München)

„Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik". Von G. Schiemann-Istanbul. Technische Fortschrittsberichte Bd. 52. (Darmstadt 1951, Dr. Dietrich Steinkopff). 221 Seiten mit 8 Abb. Preis: brosch. DM 22,—, geb. DM 24,—.

Die Schrift gibt eine vollständige Zusammenfassung der Chemie der organischen Fluorverbindungen und ihrer Anwendungen mit ausführlichem Patent- und Literaturverzeichnis. Einfache Fluorchlorkohlenstoffe sind wichtig als völlig ungiftige Kältemittel für Kühlschränke und Klimaanlagen, aus hochmolekularen Fluorkohlenstoffen hat man Kunststoffe und Schmieröle größter chemischer und thermischer Beständigkeit gewinnen können. Fluorhaltige Farbstoffe sind durch besondere Schönheit und Echtheit ausgezeichnet; zahlreiche weitere Verwendungen von Fluorverbindungen sind vorgeschlagen. Während Verbindungen mit hohem Fluorgehalt großenteils physiologisch ungewöhnlich indifferent sind, sind andere als Schädlingsbekämpfungsmittel geeignet, einige, wie die Fluoressigsäure, sind sehr giftig oder zeigen Reizwirkung. Die ganz besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften haben in letzter Zeit große Beachtung gefunden. Die vorliegende Monographie, die vor allem die technische Seite herausstellt, ist besonders wertvoll, weil alle Angaben durch Zitate belegt sind.

A. Treibs (München)

Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Von F. Halla-Brüssel. Eine Einführung für Ingenieure. — 2. völlig umgearb. Aufl. mit 638 S. und 346 Abb. (Leipzig 1951, J. A. Barth). 8°. — Preis: geb. DM 46,50.

Die 1. Auflage dieses Buches litt unter verschiedenen Mängeln, die trotz des Bedürfnisses nach einer Darstellung des Gegenstandes unter den im Titel hervortretenden Gesichtspunkten einer weiteren Verbreitung und vor allem einer befriedigenden Aufnahme durch den Leser entgegenstanden. Die jetzt vorliegende 2. Auflage zeichnet sich nicht nur durch einen fast verdoppelten Umfang sondern vielmehr durch einen Gewinn an Klarheit in der Darstellung aus, den sowohl die Praktiker, für die das Buch im engeren Sinne geschrieben ist, als auch Studenten der Technologie begrüßen werden, denen gegenwärtig nur relativ wenige neue zu-

sammenfassende Darstellungen des Gebietes zur Verfügung stehen. Die „Einführung" setzt allerdings für ein nützliches Studium schon eine gute Basis in der Physik und Chemie und eine gewisse Übersicht über den behandelten Stoff voraus. Physiker und Chemiker werden das Werk ebenfalls zur Orientierung heranziehen. Es ist zu begrüßen, daß der Verf. der Kritik an der 1. Auflage auch insoweit gefolgt ist, als er nicht zu einseitig eine reine Kristallchemie schrieb. Als Physiker möchte man aber immer noch den Wunsch äußern — vielleicht ist das jedoch wieder zu einseitig —, daß noch weitergehend, vor allem bezüglich der Methode der Darstellung, die Physik in den Vordergrund tritt, die doch sicherlich die auch für den Ingenieur klarste Sprache pflegt.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Gerbereichemie und Gerbereitechnologie. Von F. Stather-Freiberg. 2. erweiterte und verbesserte Auflage (Berlin 1951, Akademie-Verlag). 722 Seiten mit 195 Abb. und 9 Tabellen. Preis DM 58,—.

Seit seinem ersten Erscheinen vor drei Jahren ist dieses Buch — neben dem „Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation" von Bergmann-Graßmann — zum Standardwerk für jeden Gerbereichemiker und -techniker geworden. Es ist Lehrbuch und Nachschlagewerk zugleich und enthält alles, was der Praktiker an theoretischen Grundlagen und der Wissenschaftler aus der Praxis der Gerberei wissen muß. Auch der Verbraucher und Abnehmer von Leder wird danach greifen, wenn er sich über die Anforderungen orientieren will, die er — auf Grund der Güterichtlinien — an Leder stellen kann.

Die 2. Auflage berücksichtigt nunmehr die gesamte Auslandsliteratur und gibt einen umfassenden Überblick über den neuesten Stand gerbereiwissenschaftlicher Forschung. Für den Gerbereipraktiker enthält die Neuauflage wesentliche Verbesserungen durch die Aufnahme sehr instruktiver Schemazeichnungen. Die Gliederung des Buches ist unverändert geblieben, jedoch sind wichtige Abschnitte völlig neu bearbeitet worden, so u. a. „Chemie der Haut", „Haarlockerung und Hautaufschluß", „Beizen" und „Synthetische Gerbmittel". Auch die Kapitel über „Kolloidchemie pflanzlicher Gerbmittelauszüge" und „Kolloidchemie der pflanzlichen Gerbung" sind erweitert worden. — Besonders ausführlich werden Chemie und Technologie der Rauchwarenzurichtung und -veredlung behandelt. —

Die Ausstattung des Buches hat sich gegenüber der 1. Auflage wesentlich verbessert und ist einwandfrei.

H. Grunewald (Niederseßmar)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Cohan, L. H. - Baltimore und J. H. L. Watson - Detroit, Mich., **Der Formfaktor und andere grundlegende Eigenschaften von Gasruß.** (Rubber Age **68**, 687, 1951). ($10^1/_2$ S.).

Es wird zunächst die Definition gegeben, daß der „Formfaktor" ("shape-factor") das Verhältnis der Länge der Rußfäden, die die Elektronenmikroskop (EM)-Bilder darbieten, zu deren Durchmesser darstellen soll. Die Art der Kräfte, die diese Ketten zusammenhalten, ist noch unbekannt; fest steht jedenfalls, daß diese Gebilde bei allen Mischvorgängen und sonstigen mechanischen Beanspruchungen der Technik als solche erhalten bleiben. In dieser Arbeit wurden als experimentelle Grundlagen für die weiteren Berechnungen die EM-Bilder, die aus Adsorptionsmessungen mit N_2 bei tiefen Temperaturen zu erhaltenden Oberflächengrößen und andere physikalische Eigenschaften genommen. Danach werden die Strukturelemente des Rußes beschrieben und durch Schemaskizzen erläutert. Es werden danach aufgezählt und erläutert: Als erstes die elementare Graphitschicht mit den bekannten 6-Ringebenen. 2. die Graphitkristallite, die aus mehreren solcher elementarer Graphitschichten besteht, die parallel zueinander angeordnet sind, jedoch nicht so streng regelmäßig wie im Graphit. Als 3. Strukturelement werden die „ellipsoiden Einheiten" angeführt. Diese können aus mehreren hunderten bis tausenden Kristalliten zusammengesetzt sein. Sie sind die kleinsten mit dem EM eben noch erfaßbaren Strukturelemente. Es werden dann noch weitere Details über diese Elemente mitgeteilt. Als 4. Strukturelement werden die sogenannten Partikel oder „stabilen Aggregate" aufgezählt und definiert als die kleinsten Einheiten, die als solche noch erhalten bleiben bei normalerweise vorkommenden Beanspruchungen. Danach werden die einzelnen Merkmale dieser Strukturelemente aufgezählt, die im einzelnen für jede Rußart charakteristisch sind. Nur durch sehr scharfe mechanische, thermische oder chemische Behandlung können diese Einheiten verändert werden. Solche Produkte ergeben dann Vulkanisate mit stark erniedrigtem Modul. Danach wird der vermutliche Bildungsmechanismus dieser Teilchen in der Flamme diskutiert, wobei elektrischen Kräften ein ausschlaggebendes Moment zugesprochen wird. Als 5. Strukturelement werden die Agglomerate angeführt, die aus einzelnen der unter 4. angeführten Einheiten bestehen sollen. Die letzteren neigen dazu, lockere Anlagerungen zu bilden, deren Zerstreuungsmöglichkeiten bei der Herstellung der EM-Präparate beschrieben wird. Auch ihr Verhalten im vulkanisierten Gummi wird beschrieben. Dann wird auch noch der Rolle der Nicht-Kohlenstoff-Elemente im Ruß kurz gedacht. Sodann stellen die Autoren die Wichtigkeit der Teilchengestalt heraus, die auf die gummitechnischen und anderen technisch wichtigen Eigenschaften einen entscheidenden Einfluß haben. Der eigentliche Zweck der Arbeit war, rechnerisch diese Verhältnisse mit Hilfe der EM-Bilder zu untersuchen. Es wurden 2 Gleichungen für das Verhalten von symmetrischen und fadenförmigen Teilchen in Gummi angegeben und die einzelnen Maßgrößen näher definiert. Ferner wird die Herstellung der EM-Präparate beschrieben und auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Techniken im Detail eingegangen. Aus einer großen Anzahl von Messungen an vielen EM-Aufnahmen der wichtigsten Handelsrußsorten der USA werden mathematische Beziehungen aus Mittelwerten von hierbei gemessenen Dimensionen abgeleitet für den shape-factor und andere Funktionen von Maßgrößen. Auf die Zusammenhänge zwischen shape-factor und gummitechnischen Eigenschaften wie Modul, Härte usw. wird hingewiesen. Die aus obengenannten Messungen und Berechnungen zu

erhaltenden Werte für shape-factor und spezifische Oberfläche stimmen in etwa größenordnungsmäßig mit den aus gummitechnischen Versuchen und Adsorptionsversuchen zu erhaltenden Werten überein. Die Untersuchungen sollen später auch auf weitere Rußsorten und anorganische Pigmente ausgedehnt werden.

E. Höß (Aachen)

Kröger, F. A., **Eine Prüfung der Theorie der assoziierten Paare für sensibilisierte Phosphore.** Physica **15**, 801, 1949). (5½ S.).

$Ca_3(PO_4)_2$ bzw. $Sr_3(PO_4)_2$ werden mit Mn aktiviert und mit Ce oder Sn für Erregung mit Ultraviolett sensibilisiert. Das Emissionsspektrum ist bis auf einen geringen kurzwelligen, durch Sn verursachten Anteil stark überwiegend das des Mangans um 6600 Å bei $Ca_3(PO_4)_2$ bzw. 6100 Å bei $Sr_3(PO_4)_2$. Bei Erregung mit 2537 Å wurde die Temperaturabhängigkeit sowohl der Lumineszenzausbeute als auch der Abklinggeschwindigkeit gemessen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Abklinggeschwindigkeit (bei Sensibilisierung mit Sn) wird gefunden, daß die strahlungslosen Übergänge vom angeregten Zustand des Mangan-Zentrums ausgehen. Aus der Verschiedenheit der Ce- und Sn-Sensibilisierung wird auf Lokalisierung von Aktivator und Sensibilisator im gleichen Zentrum geschlossen.

P. Brauer (Mosbach)

Kröger, F. A., **Natrium und Lithium als Aktivatoren in Zinksulfid.** (J. Opt. Soc. Amer. **39**, 670, 1949). (2½ S.).

Li und Na werden zwar vom ZnS-Gitter aufgenommen, sind aber bei Zimmertemperatur als Aktivator oder Killer unwirksam ohne Rücksicht auf Anwesenheit von Cl. Bei tiefen Temperaturen tritt in beiden Fällen eine Emissionsbande im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums auf, deren Verschieblichkeit nach längeren Wellenlängen bei Übergang von Wurtzit- zu Blende-Struktur oder bei CdS-Einbau auf Elektronen-Übergangs-Banden deutet. Letztere sind zwischen normalen Gitterionen anzunehmen, die in der Nähe von auf Gitterplätzen eingebauten Li^+- (bzw. Na^+-) und Cl^--Ionen sitzen (indirekte Aktivierung). Als Killerzentren werden Li_2S bzw. Na_2S-Zentren angenommen. — K, Ca, Sr, Ba, Mg sind unwirksam.

P. Brauer (Mosbach)

Kröger, F. A., J. Th. G. Overbeek, J. Goorissen und J. van den Boomgaard, **Wismuth als Aktivator in fluoreszierenden Festkörpern.** (J. Electrochem. Soc. **96**, 132, 1949). (8 Seiten).

Sowohl in seinen Verbindungen (Bi_2O_3 und $BiPO_4$) als auch in $AlPO_4$, $LaPO_4$, La_2O_3, Phosphaten des Ca und Sr sowie den Sulfaten des Ca Sr und Ba ist Bi leuchtfähig. Die Emissionsspektren bestehen aus breiten Banden. Alle sind durch Kathoden-Röntgenstrahlen oder (außer den Phosphaten) Ultraviolett (2537 Å) erregbar. Die verschiedene Temperaturabhängigkeit bei Röntgen- und Kathodenstrahlerregung bei den Phosphaten deutet auf direkte Röntgenanregung und indirekte Kathodenstrahlerregung der Zentren. — Wahrscheinlich handelt es sich in allen Präparaten um Bi^{3+}-Ionen.

P. Brauer (Mosbach)

Hoogenstraaten, W. und F. A. Kröger, **Die Intensitätsabhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von Willemit-Phosphoren.** (Physica **15**, 541, 1949). (16 Seiten).

Die Fluoreszenzausbeute von mit viel Mn aktivierten Zinksilikat-Phosphoren ist bei niedrigen Erregungsintensitäten konstant, wächst bei mittleren, um schließlich bei hohen wieder konstant zu werden. Das Verhalten kann verstanden werden, wenn außer den im unerregten Zustand unbesetzten M+-Termen noch unbesetzte Killer-Terme (die auch durch Fe-Zusatz künstlich verursacht werden können) in der verbotenen Zone des Termschemas liegen und auf beide der Schön-Klasensche Zweibandenmechanismus, jedoch hier über das Leitfähigkeitsband mit Elektronen verlaufend, angewandt wird.

P. Brauer (Mosbach)

Kröger, F. A. und W. Hoogenstraaten, **Die Lokalisation der strahlungslosen Übergänge in lumineszierenden Systemen.** (Physica **16**, 30, 1950). (3 S.).

In $Cd_2B_2O_5$-Mn, in $CdSiO_3$-Mn und in $CaWO_4$-Sm werden die strahlungslosen Übergänge lokalisiert durch Parallelmessung der Temperaturabhängigkeit einerseits der Fluoreszenzausbeute und andererseits der Abklinggeschwindigkeit. Es wird gefunden, daß bei hoher Temperatur in den Fluoreszenzzentren strahlungslose Übergänge anzunehmen sind, die vom angeregten Zustand aus (parallel zum leuchtenden Übergang) verlaufen, bei tieferer Temperatur liegen dagegen strahlungslose Übergänge, von höheren Zuständen anderer Art ausgehend, vor. Bei $CaWO_4$-Sm erfolgen in letzterem Fall statt strahlungsloser Übergänge leuchtende Übergänge im $CaWO_4$.

P. Brauer (Mosbach)

Kröger, F. A. und W. Hoogenstraaten, **Temperaturlöschung und Abklingen der Fluoreszenz von mit Mangan aktiviertem Zink- und Zinkberyllium-Silikat.** (Physica **15**, 557, 1949). (12 S.).

In Zinksilikat- und Zinkberylliumsilikat-Phosphoren mit Mn als Aktivator wird die Temperaturlöschung durch strahlungslose Übergänge hervorgerufen, die von den angeregten Zuständen der Mn-Zentren ausgehen. Im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 10% Mn sind im Zinksilikat außerdem strahlungslose Übergänge an durch Mn verursachten Killerzentren, also nicht an den Leuchtzentren, beobachtbar. Solche Killerzentren können auch durch Fe hervorgerufen werden. — Das mit der Mn-Konzentration stark wechselnde Verhalten in bezug auf Temperaturlöschung und Emissionsspektrum hängt mit der Bildung von aus mehreren Mn-Ionen bestehenden Zentren zusammen.

P. Brauer (Mosbach)

Wedegärtner, K.-Köln, **Die optische Verwendbarkeit von Kunststoffen.** (Kunststoffe **41**, 149, 1951). (3 S.).

Bei nicht sehr hohen Anforderungen eignen sich Plexiglas und Polystyrol zur Herstellung von Bauelementen für optische Geräte: Linsen, Prismen, Durchsichtplatten. Polystyrol zeichnet sich dabei durch ein hohes Dispersionsvermögen aus. Vorteile gegenüber anorganischen Gläsern: geringes Gewicht, leichte Verarbeitbarkeit, geringe Zerbrechlichkeit und große Durchlässigkeit im UV.

Nachteile: Geringe Ritzfestigkeit und Wärmebeständigkeit und relativ große Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften. Zur Herstellung von Modellkörpern für die Spannungsoptik werden eine Reihe von Kunstharzen bereits seit langem mit Erfolg benutzt.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Peukert, H.-Bonn, **Spannungsoptische Untersuchungen an warmgerecktem Plexiglas M 33.** (Kunststoffe **41**, 154, 1951). (6 S.).

Formänderungen in dem hochelastischen Zustand oberhalb der Einfriertemperatur lassen sich durch Abkühlung unter Last einfrieren. Dabei bleibt auch der durch die Formänderungsspannungen erzeugte optische Effekt erhalten, der eine quantitative Bestimmung der Spannung in Abhängigkeit vom Reckgrad ermöglicht. Die Doppelbrechungswerte resultieren aus qualitativ voneinander verschiedenen Anteilen: Orientierungsdoppelbrechung und Spannungsdoppelbrechung wirken einander entgegen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

VI. Hochpolymere Stoffe

d) Elastomere und Weichmacher

Van Veersen, G. J.-Rubber-Stichting, Delft, **Zyklo-Kautschuk. I. Herstellung — Strukturformeln. II. Verwendung von Zyklo-Kautschuk als Verstärker** (mit B. B. S. T. Boonstra). (Rev. gén. Caoutch. **28**, 33, 1951). (6 S.).

I. In einer Übersicht der bisher erschienenen Veröffentlichungen werden die verschiedenen Formeln von Zyklokautschuk diskutiert, der von der Goodyear Tire and Rubber Co. unter dem Namen Pliolit in den Handel gebracht wird. Nach Ansicht des Verfassers enthält Zyklo-Kautschuk kondensierte Polyhexylgruppen mit kürzerer oder längerer Isoprenkette. Die Eigenschaften des Zyklo-Kautschuks sind vom Zyklisierungsgrad und vom Mol.-Gewicht des Ausgangsmaterials abhängig. Zyklokautschuk ist gegen 10 proz. H_2SO_4 und 50 proz. NaOH beständig, aber leicht oxydierbar. Seine Widerstandsfähigkeit gegen organische Lösungsmittel ist vom Oxydationsgrad (?) abhängig. Je höher das Verhältnis der Polyhexylgruppen zu den Isoprenketten gestaltet wird, umso mehr nimmt Zyklo-Kautschuk harzartigen Charakter an.

II. Zyklokautschuk wurde zuerst von H. R. Thies (Rubber Chem. Techn. **14**, 398, 1941) als Verstärker für vulkanisierten Kautschuk verwendet. Mit steigenden Zusätzen von Zyklokautschuk vermindern sich zwar Zugfestigkeit, Dehnung und Rückprallelastizität, aber Härte, Steife und Abriebwiderstand nehmen zu. Die durch den hohen Energieverbrauch beim Mischen bedingten Schwierigkeiten wurden durch ein neues Verfahren beseitigt, das die Zyklisierung im Latex vornimmt, (van Veersen, Rev. Gén. du Caoutch. **27**, 437, 1950). Der Einfluß steigender Mengen Zyklo-Kautschuks auf die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate wurde untersucht und die Ergebnisse mit jenen, die mit synthetischem Pliolit S 6 erhalten wurden, verglichen. Eine Mischung von 75% Vulkanisat und 25% Pliolit, die nach dem neuen Verfahren hergestellt wurde, zeichnet sich im Gegensatz zu den Erfahrungen von Thies (l. c.), vermutlich wegen des hohen Dispersionsgrads, durch hohen Elastizitätsmodul und gute Rückprallelastizität aus (Lüpke: 75). Sie ist vielseitig technisch verwendbar.

K. Steiner (Dachau)

Sutherland, G. B. B. M. und A. V. Jones-Michigan, **Anwendung polarisierter Ultrarotstrahlung auf Probleme der Molekülstrukturforschung. I. Polyisoprene.** (Discuss. Far. Soc., **1950**, Nr. 9, 281). (9 S.).

Die Ultrarotspektren von Kautschuk und von den beiden Guttaperchaformen wurden im Bereich von 3 bis 15 μ bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Wenn Kautschuk und Guttapercha im amorphen Zustand vorliegen, sind ihre Ultrarotspektren sehr ähnlich, aber nicht identisch. Im kristallinen Zustand bestehen deutliche Unterschiede zwischen diesen 3 Polyisoprenformen. Bei Verwendung von polarisierter Strahlung sind die dichroitischen Verhältnisse der Banden, welche mit Sicherheit angegeben werden können, in allgemeiner qualitativer Übereinstimmung mit den von Bunn vorgeschlagenen kristallinen Strukturen. Das Spektrum von Kautschuk, der durch Einfrieren kristallisiert wurde, untersuchten Verfasser bei tiefen Temperaturen; es wird gezeigt, daß bei der Kristallisation deutliche Intensitätsänderungen bei bestimmten Absorptionsbanden auftreten. Die Bedeutung dieses Effektes zur Bestimmung des beim Dehnen von Kautschuk erzeugten Kristallisationsgrades mit Hilfe der Ultrarotmethode wird hervorgehoben. Einige Hauptbanden werden eingehender betrachtet, jedoch wurde keine genaue Deutung der Spektren versucht.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Ariano, R., **Der Einfluß des Pulverkautschuks auf die mechanischen Eigenschaften des Bitumens für Straßenbelag.** (Rev. gén. Caoutch. **28**, 273, 1951). (3 S.).

Im Straßenbau lassen sich mineralische Zumischstoffe des Bitumens vorteilhaft durch Pulverkautschuk z. B. Pulvatex oder Mealorub ersetzen, unter der Voraussetzung, daß dessen Menge 15% des Bitumens nicht übersteigt und daß die Mischung der beiden Bestandteile nicht zu lange erhitzt wird.

K. Steiner (Dachau)

Kraus, G. und W. B. Reynolds-Bartlesville, Okl., **Die Chlorierung von natürlichen und synthetischen Polyisoprenen.** (J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5621, 1950). ($5^1/_2$ S.).

Verfasser bestimmten das Ausmaß der addierenden und substituierenden Chlorierung für Isoprenemulsionspolymerisat, Hevea und Guttapercha, welche bis zu verschiedenen Chlorgehalten im Dunkeln und in Stickstoffatmosphäre chloriert worden waren. Die maximale Menge an Chlor, welches an Polymere addiert werden kann, beträgt für Polyisopren 1,21 Atome bzw. für Hevea 1,14 Atome Chlor pro Isopreneinheit. Die Chlorierung ruft auch eine Zyklisierungsreaktion hervor, wodurch reaktionsfähige Einheiten isoliert werden. Der Verlust an Doppelbindungen durch die Zyklisierung wurde statistisch nach einer Methode von Flory und Wall berechnet. Es wird gezeigt, daß dieser Verlust mit der Gesamtmenge des addierten Chlors im vollkommen chlorierten Produkt übereinstimmt. Die Zyklisierung findet am Anfang der Chlorierung gleichzeitig mit der beginnenden Substitution statt. Die theoretische Grenze der statistisch berechneten Zyklisierung beträgt 86,5%

aller zyklisierten Isopreneinheiten für Naturkautschuk und 72% für Polyisopren mit 10% Vinylseitenketten. Die JCl-Titration gibt für Proben mit niedrigem Chlorgehalt gute Werte, ist aber für Polymere mit mehr als 35% Chlor nicht mehr anwendbar. Wenn man jedoch den Zyklisierungsgrad kennt, kann man die Doppelbindungen für jedes Polymere aus dem Ausmaß der Additionsreaktion berechnen. Die substituierende Chlorierung wird durch Sauerstoff und Peroxyde und die addierende Chlorierung durch UV katalysiert. Die Zyklisierung wird z. T. durch Steigerung der Additionsreaktion verhindert. Unter dem kombinierten Einfluß von Peroxyden und UV kann die Chlorierung bis zu einem sehr hohen Grad durchgeführt werden.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Van Gils, G. E.-Bogor, Indonesien, **Die Zusammenstellung von Latexmischungen.** (Der Latex Mitt. **155,** 12, 1951). (2 S).

Es werden praktische Winke für die Herstellung von Latexmischungen gegeben, bei denen jede wichtige Bestandteilgruppe — wie Beschleuniger, Füllstoff und Vulkanisationsmittel — getrennt für sich dispergiert werden durch Reiben in Kugelmühlen, wegen ihres verschiedenartigen Verhaltens hierbei. Die Dispergierhilfsmittel werden kurz gestreift und Rezepte für die einzelnen Dispersionen gegeben; ferner werden praktische Details für das Mischen der einzelnen Komponenten sowie Winke für die Behandlung der fertigen Mischungen mitgeteilt.

E. Höß (Aachen)

Van Gils, G. E.-Bogor, Indonesien, **Die Prüfung von konserviertem Latex.** (Der Latex Mitt. **155,** 14, 1951). (3 S.).

Der Verfasser teilt in der Einleitung mit, daß nur die Grundgedanken der Latexprüfung und der Literaturhinweis zu diesem Thema aus Raumgründen hier gebracht werden konnten. Nach Schilderung der kennzeichnenden Merkmale des Latex werden die Richtlinien für die Prüfung angegeben, die sich erstreckt a) auf den Kautschuk, b) die Nichtkautschukbestandteile und c) den Latex als kolloidchemisches System. Schließlich wird über den Stand der Normung der Latexprüfung berichtet und einige Richtwerte angegeben.

E. Höß (Aachen)

Kraay, G. M.-Delft, Holland, **Die Zusammensetzung und die Reaktionen des Latex.** (Der Latex Mitt. **155,** 17, 1951). (3 S.).

Nach kurzen Hinweisen über den Aufbau des 2-Phasensystems Latex werden dessen Verhalten bei Einwirkung natürlicher Einflüsse wie Bakterientätigkeit sowie bei Verfahrensmaßnahmen — wie künstliche Aufrahmung, Zentrifugieren oder elektrische Umladung — besprochen. Ferner werden die bei spontanen Veränderungen der Serumbestandteile zu ergreifenden Maßnahmen wie „Verjüngung" durch Verdünnung und nochmaliges Aufrahmen besprochen. Auf das Phänomen der Umladung der Teilchen durch die kolloidchemische Erscheinung der „unregelmäßigen Reihe" wird näher eingegangen und über dessen praktische Verwertung im Positex-Verfahren wird eingehender berichtet. Schließlich werden noch einige für die Latextechnik wichtige Koagulationsverfahren besprochen.

E. Höß (Aachen)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Harrison, S. A. und D. H. Wheeler-Minneapolis, Minn., **Die Polymerisation von Vinyl- und Allylestern von Fettsäuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 839, 1951). (3½ S.).

Verfasser untersuchten die Polymerisation der Vinyl- bzw. Allylester von reinen Fettsäuren des Sojabohnen- und Baumwollsamenöls [Stearin-, Öl-, Linol- und Oktadekadien-(10 · 12)-säure-(1)], um zu klären, warum diese Verbb. so langsam polymerisieren. Es wurde gefunden, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit bei steigender Doppelbindungszahl im Molekül schnell abnimmt und bei konjugierten und isolierten Doppelbindungen praktisch gleich ist. Bei den Versuchsbedingungen (Blockpolymerisation mit 2% Benzoylperoxyd bei 80°) polymerisiert Vinylstearat sehr schnell, die Polymerisationsgeschwindigkeit von Vinyloleat ist geringer und am langsamsten polymerisieren Vinyllinoleat und Oktadekadien-(10 · 12)-säure-vinylester. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten der Allylester nehmen in der gleichen Reihenfolge ab, jedoch ist die Absolutgeschwindigkeit geringer als die der entsprechenden Vinylester. Die Viskositätszahlen fallen in derselben Weise wie die Geschwindigkeiten. Außerdem wurden Polymerisationen mit Di-tert.-butylperoxyd aktiviert, um die nichtumgesetzten Monomeren und die Polymerisate mit UV spektralanalytisch untersuchen zu können. Die Polymerisationsverzögerung und der geringe Polymerisationsgrad werden durch eine Reaktion der Aktivatorradikale und Polymerisatketten mit den Doppelbindungen im Fettsäuremolekül erklärt. Bei diesen Reaktionen entstehen neue Radikale, welche durch Radikalkombination reagieren, so daß das System an Aktivatorradikalen verarmt oder Polymerisatketten abgebrochen werden.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Bachman, G. B., C. L. Carlson und M. Robinson-Lafayette, Ind., **Monomere und Polymere. VII. Synthesen mit Hilfe von Metallostyrolen.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 1964, 1951). (1½ Seiten).

Organometallische Styrolderivate wurden durch Reaktionen von im Kern halogenierten Styrolen mit Magnesium bzw. Lithium dargestellt. Da die halogenierten Styrole mit Magnesium nur sehr träge reagieren, ist die Verwendung eines Kohalogenids, wie Methyljodid oder Äthylbromid, erforderlich. Dabei tritt gleichzeitig starke Polymerisation ein. Diese organometallischen Verbindungen wurden wie Grignard-Reagenzien bei der Synthese substituierter Styrole verwendet, erbrachten aber wegen Polymerisationsreaktionen nur geringe Ausbeuten der erwarteten Produkte.

R. Schäff (Frankfurt/M).

Parravano, G.-Princeton, N. J., **Durch Enzymsysteme aktivierte Kettenreaktionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 183, 1951). (1 S.).

Enzymsysteme, wie B. Coli in Ameisensäure oder Xanthinoxydase in Formaldehyd, können die Polymerisation von Methakrylsäuremethylester in wäßriger Phase unter Sauerstoffausschluß aktivieren. Es wurde gefunden, daß Methylenblau ein besserer Acceptor als Methakrylsäuremethylester in Xanthinoxydase-Formaldehydlösungen ist. Sauerstoff inhibiert die Polymerisation in Gegenwart

von Xanthinoxydase. Der für die Polymerisation vorgeschlagene Mechanismus stimmt mit der Theorie von Haber-Willstätter über Kettenreaktionen in Enzymsystemen überein.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Dyer, E. und W. C. Meisenhelder-Newark, Del., **Die Mischpolymerisaton von 2-Chlorallyllinoleat mit Styrol.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 1434, 1951). (3 S.).

Mischpolymerisate aus 2-Chlorallyllinoleat und Styrol wurden durch Blockpolymerisation mit Benzoylperoxyd bei 80°, mit Zinnchlorid bei 20° und durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Kaliumpersulfat bei 50° erhalten und ihre Zusammensetzung, Eigenschaften und Strukturen untersucht. Der Estergehalt der Mischpolymerisate ist abhängig vom Monomerenverhältnis, von der Katalysatorenkonzentration und von der Art der Polymerisation. Ein Reinpolymerisat des 2-Chlorallyllinoleats mit Benzoylperoxyd konnte nicht erhalten werden. Wenn der Estergehalt bis zu 27% zunimmt (= 1 Ester pro 9 Styroleinheiten), werden die Erweichungstemperaturen und die Viskositätszahlen der Produkte niedriger. Die Polymerisate mit einem Estergehalt über 27% sind unschmelzbar und unlöslich. Die Analyse der Mischpolymerisate nach der Verseifung zeigt, daß ca. 83% des Esters durch die Chlorallyldoppelbindungen und 17% durch die Linolsäuredoppelbindungen mit Styrol polymerisierten. Bei den unschmelzbaren Produkten trat eine Vernetzung durch die Linolsäureseitenketten ein.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Müller, A. und M. Herbst-Ludwigshafen/Rh. **Beitrag zur Kristallstruktur der Polyamide.** (Kunststoffe **41,** 145, 1951). (2½ S.).

Unter der Einwirkung mechanischer Beanspruchungen (Pressen und Recken) findet eine zunehmende Orientierung in dem amorphen Ausgangsmaterial von Bändern aus Polyaminocapronsäure statt. Nach der Folge: Recken und Pressen ergibt sich ein gutes Faserdiagramm mit großen geordneten Bereichen. Durch das Pressen, bzw. die Wärmebehandlung wird lediglich ein Wachsen der Gitterbereiche erzielt. Bemerkenswert: Zickzackmuster von Gleitebenen in dem gereckten und gepreßten Band, sehr gute Orientierung, Auftreten merkwürdiger kristallartiger Gebilde von offensichtlich zufälliger Natur.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Debye, P. und F. Bueche, **Dielektrizitätskonstante von Polystyrollösungen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55,** 235, 1951). (3 S.).

An Lösungen von Polystyrol hatte A. Voet besondere Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration gefunden (kritische Konzentration). Die Nachprüfung dieser Erscheinung bei hohen und bei Hörfrequenzen ergab einen vollkommenen linearen Anstieg, der genau auf die DK des reinen Polystyrols zu extrapolieren gestattet. Lösungsmittel war Toluol. Die Feststellungen Voets beruhen offensichtlich auf geringen Verunreinigungen, z. B. durch Methylalkohol, der bei der fraktionierten Fällung verwendet wird.

F. H. Müller (Marburg/L.)

Fordyce, D. B. und J. D. Ferry-Madison, Wisc., **Intermolekulare und intramolekulare Vernetzung in konzentrierten Polymerisatlösungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **73,** 62, 1951). (3 S.).

Ein Styrol/Maleinsäureanhydrid-(1:1)-Mischpolymerisat wurde in konzentrierten Dioxanlösungen bei 60° vermittels Hexamethylenglykol (in ca. 60 Stunden, mit 5% Pyridin als Katalysator) bzw. Benzidin (in ca. 15 Stunden) in quantitativer Reaktion bis zur Konstanz der spezifischen Viskosität der Lösung vernetzt (Hexamethylendiamin reagiert zu schnell). Der Prozentsatz ϱ_T der in Reaktion getretenen Maleinsäureanhydridgruppen wurde aus der Menge des zugefügten Vernetzers und der Prozentsatz ϱ_E der Anhydridgruppen, welche effektive, intermolekulare Verknüpfungen eingegangen sind, aus der Änderung des Molekulargewichts (Zahlenmittel) errechnet. Ferner wurden die Viskositätszahlen und die thermodynamische Konstante μ ermittelt. — Das Verhältnis ϱ_E/ϱ_T wird bei zunehmender Verdünnung der Polymerisatlösungen kleiner. Die für Benzidin erhaltenen Werte stimmen annäherungsweise mit einer Theorie von Flory (Abschätzung des von einem einzelnen Polymerisatknäuel eingenommenen Volumens aus der Viskositätszahl) überein ($\varrho_T = 30$ bzw. 40%: $\varrho_E/\varrho_T = 0{,}4$ bei einem Volumenbruch v_2 des Polymerisats in der Lösung von 0,083). Dagegen zeigen die Werte für Hexamethylenglykol eine beträchtliche Abweichung, welche auf eine Tendenz zur Chelatbildung am polymeren Molekül zurückgeführt wird ($\varrho_T = 50$ bzw. 70%: $\varrho_E/\varrho_T = 0{,}3$ bei $v_2 = 0{,}2$). Entgegen der Annahme, daß μ bei Vernetzung zunimmt, konnte ein derartiger Effekt nicht wahrgenommen werden (μ ca. 0,417).

R. Schäff (Frankfurt/M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Eberhardt, E., H. Kern und H. Klumb-Mainz, **Untersuchungen an Quarzfäden.** (Z. angew. Phys. **3,** 209, 1951). (3 S.).

Ein maschinelles Verfahren zur Herstellung von beliebig langen Quarzfäden mit konstantem Durchmesser von 30—0,7 μ wird beschrieben. Ein in eine Knallgasflamme mit kleinem Vorschub eingeschobener Kieselglasstab wird mit großer Geschwindigkeit zu einem Faden ausgezogen.

F. Peters (Hagen)

Treiber, E.-Graz, **Der übermolekulare Aufbau der Zellulose I.** (Protoplasma **40,** 166, 1951). (21 S.).

Dieses neben Befunden der Polarisationsoptik und der Röntgentechnik auch Ergebnisse modernster Untersuchungsmethoden einschl. Elektronenmikroskopie verarbeitende Sammelreferat behandelt nach einleitenden Grundfragen Gegenstände wie Elementarzellen, Gitterkräfte, Störstellen und Mizellformen, also die Kolloidik in hohem Maße angehende Fragen. Von den allotropen Modifikationen kommt vor allem die native, etwas kürzer die Hydratzellulose zur Betrachtung. Ein Abschnitt über die Bildung von Mizellen und Fäden aus Zelluloselösungen leitet zu dem abschließenden Kapitel über die Bildung der Zellulose überhaupt über. Auch wenn in manchen Einzelheiten heute noch Einwände möglich sind und Entscheidungen heute noch nicht getrof-

fen werden können, ist die zusammenfassende Behandlung eines so reich entwickelten Arbeitsmaterials für die praktische Arbeit auf dem Gebiete sicher wichtig.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Roelofsen, P. A., und A. L. Houwink-Delft, **Zellwandstruktur der Staubfadenhaare von Tradescantia virginica und ihre Beziehungen zum Wachstum.** (Protoplasma **40**, 1, 1951). (22 S.)

Die Kutikula der Zellwände enthält keine Zellulose und zeigt Stäbchendoppelbrechung positiv zur Zellachse (vielleicht als Folge kutikularer Falten und Längszwischenräume) und schwache negative Eigendoppelbrechung (infolge chemisch gebundener, radial orientierter Kettenmolekeln in den Zwischenräumen); die Fibrillen vieler Zellen sind flach spiralig gewunden oder vorwiegend quergestellt. Elektronenmikrogramme zeigen außer der vorwiegend quer orientierten inneren Schicht eine äußere mehr oder weniger isotrope Fibrillenschicht (vielleicht wegen weniger günstiger Lage zur Einlagerung neuer Fibrillen); Dicke der Fibrillen ungefähr 100 AE. Benachbarte Zellen trennende Wände zeigen etwa 800 Gruben von ungefähr 0,1 μ Durchmesser (ob Durchlaß für Plasmodesmen?).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Steele, R. O., H. Wakeham, J. H. Wakelin, H. J. White jr., C. H. Reichardt, K. L. Turner und C. Messler-Princeton, N. J., **Überblick über Forschung und Entwicklung auf dem Textilgebiet im Jahre 1950.** (Text. Res. J. **21**, 293, 1951) (42½ S.)

Ein gegenüber dem Vorjahr wesentlich umfangreicherer und eingehenderer Fortschrittsbericht, der zur Hälfte aus einem Verzeichnis der 1622 hauptsächlichsten neuen Arbeiten besteht (einige ältere eingeschlossen).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Bromberg, A. B. und S. A. Merekalow, **Anisotropie der Quellung und Doppelbrechung der Gelatinefilme.** (Shurnal prikladnoi chimii, **23**, 1280, 1950, russ.). (10 S.)

Die luftgetrockneten, genügend dünnen Gelatinefilme aus 5—30 proz. Lösungen zeigten bei bei den 46-stündigen Quellungsversuchen bei 5—20° eine Anisotropie der Quellung, bei welcher die relative Dicke H/H_0 viel stärker anstieg als die relative Länge L/L_0. Die Anisotropie der Quellung A und der Quellungsgrad i nehmen mit steigender Konzentration der ursprünglichen Gelatinelösungen um so stärker ab, je höher die Temperatur. Dies hängt mit der Strukturänderung des Gels zusammen, wodurch bei erhöhter Temperatur das lufttrockene Gel sich der Isotropie der nicht getrockneten Gelatine nähert. Die lufttrockene Gelatine aus 5—10 proz. Lösungen zeigt ein sehr starkes Dickenwachstum bei sehr schwachem Wachstum in den übrigen Richtungen. Bei Konzentrationszunahme nimmt H/H_0 sehr rasch ab, während L/L_0 nur langsam ansteigt. Bei gleicher Quellzeit ist die Zunahme der Dicke linear, die der Länge unlinear. A steigt gleich zu Beginn der Quellung etwas an und bleibt dann bis zur Grenzquellung praktisch konstant. Die Gelatinefilme aus 5—10 proz. Lösung erleiden zu Beginn der Quellung eine L/L_0-Abnahme von 10—15%, die bei 20—30% ausbleibt oder sehr gering ist. A ist unabhängig von der Gelform. Die lufttrockenen Gelatinefilme besitzen eine negative einachsige Doppelbrechung, die mit sinkender Anisotropie und zunehmendem Wassergehalt des Gels abnimmt. Die Formel $K = (l/\sqrt{t}) \log (i\infty / i\infty - i)$ gilt auch für die Quellung freier Gelatinefilme, deren verschiedene Struktur nur die von der Temperatur abhängige Konstante K beeinflußt. K nimmt mit steigender Temperatur stark ab und nimmt mit sinkendem A zu. Die Formel $K_1 = (l/t) \log (i\infty / i\infty - i)$ ergibt eine starke Abweichung vom Experiment, die bei 2—4 mm starken Schichten von isotropem oder schwach anisotropem Gel geringer wird. Der lufttrockene Gelatinefilm besteht aus Wechselschichten von ungeordneten Molekülketten parallel zur Unterlage und von langen Molekülknäueln, die mit ihren Enden mit den angrenzenden Schichten zusammenhängen. Die ersteren quellen relativ schwach und nach allen Richtungen gleichmäßig. Die starke Dickenzunahme ist durch die Aufrollung der Molekülknäuel bedingt.

O. Lebtag (Berlin)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Gustavson, A. H. und M. Nestvold, **Die Schrumpfungstemperatur von vegetabilisch gegerbtem Kollagen in Abhängigkeit vom Gerbgrad.** (Das Leder **2**, 121, 1951). (4 S.)

Die Schrumpfungstemperatur T_s von Kalbsblöße, die mit Mimosa bzw. unsulfitiertem Quebracho gegerbt wurde, steigt bis zu einem Gerbgrad von 30—35 stark an, eine weitere Erhöhung des Gerbgrades verbessert T_s nur noch unwesentlich. (Gerbgrad = g unauswaschbar gebundener Gerbstoff/100 g Kollagen). Um bei niedrigen Gerbgraden eine gleichmäßige Durchgerbung zu erzielen, war es nötig, mit Lösungen der Gerbstoffe in Azeton zu arbeiten und die Gerbstoffbindung sodann durch Einlegen der Blößenstücke in Wasser zu bewirken. — Durch das Auswaschen reversibel aufgenommener Gerbstoffe aus dem Leder wird T_s erhöht. Es kann nachgewiesen werden, daß dies nicht nur ein Effekt des pH-Anstiegs infolge der Entfernung saurer Gerbstoffkomponenten ist, sondern daß auch bei konstant gehaltenem pH diese Erhöhung eintritt. Die reversibel aufgenommenen Gerbstoffe scheinen Valenzkräfte des Proteins zu beanspruchen, die sonst zur Stärkung des Fasergerüstes beitragen. — Es wird die Vorstellung gestützt, daß die Schrumpfungsstabilisierung des Kollagengitters durch solche Gerbstoffe bewirkt wird, die von den basischen Gruppen des Proteins gebunden werden. —

H. Grunewald (Stuttgart)

Küntzel, A. und H. Grunewald-Darmstadt, **Adstringenzprobleme bei wasserlöslichen organischen Gerbstoffen.** (Das Leder **1**, 206, 259, 1950) u. **2**, 127, 1951). (11 S.)

Organische Gerbstoffsysteme enthalten Teilchen sehr unterschiedlicher Adstringenz zur Hautsubstanz. Besonders macht sich dies bei synthetischen Gerbstoffen vom Typ sulfonierter Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bemerkbar. Es kann nachgewiesen werden, daß die niedrig adstringenten Teilchen in solchen Systemen nicht — wie bisher angenommen — überkondensierte oder überaggregierte Novolakpartikel sind, sondern daß diese „Halbgerbstoffe" durch Übersulfonierung zu stark hydrophil und zu wenig adstringent zur

Hautsubstanz geworden sind. Unsulfonierte wasserlösliche Novolake aus mehrwertigen Phenolen enthalten keine derartigen „Halbgerbstoffe", wie aus der Analogie ihrer Anteilzahlkurven zu denen natürlicher pflanzlicher Gerbstoffe geschlossen werden kann (Anteilzahl = % Gerbstoff vom Gesamtlöslichen). Bei sulfonierten Novolakgerbstoffen fällt die Anteilzahl nach Erreichen eines Maximums mit steigender Konzentration ab, weil der Überschuß an adstringenteren Teilchen die Halbgerbstoffe von der Hautsubstanz verdrängt. Bei natürlichen Gerbstoffen und unsulfonierten Novolaken bleibt die Anteilzahl hingegen nahezu unverändert. — Durch Fraktionierungen kann die Abhängigkeit der Adstringenz vom Sulfonierungsgrad geklärt werden. — Durch Pufferzusätze läßt sich die Adstringenz ursprünglich ungepufferter Gerbstofflösungen entscheidend verändern. Ein Azetat-Puffer wie auch der Zusatz von Ammonrhodanid verbessern die Bindung der Novolak-Halbgerbstoffe wesentlich. Als Ursache wird eine hydrotrope Quellungswirkung dieser Zusätze auf das Kollagen angesehen. — In natürlichen pflanzlichen Gerbstoffsystemen liegen von vornherein Anteile vor, die eine derartige Quellung bewirken (organische Säuren und deren Salze) und so deren Adstringenz regulieren.

H. Grunewald (Stuttgart)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

König, H.-Göttingen, **Untersuchung von Glas mit Elektronen.** (Glastechn. Ber. **24**, 167, 1951). (5 S.). Vgl. Kolloid-Z. **123**, 54, 1951.

Allgemeinste Anwendung läßt das Abdruckverfahren zu. An Bruchflächen von Goldrubingläsern erkennt man Goldkriställchen und kleine Grübchen (kleinster Durchmesser $1/100\,\mu$), die wahrscheinlich auf Herausbrechen von Goldteilchen zurückzuführen sind. Die Kriställchen wirken als Spannungszentren. PtO_2-Abdruck hat gegenüber Pt-Kollodium den Vorzug fehlender Eigenstruktur.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Read, H. J. und R Weil-Pennsylvania, **Korngröße und Härte von Nickelniederschlägen in Beziehung zum Glanz.** (Metalloberfläche **A 5**, 98, 1951). (4 S.)

Zwar steigt der Glanz von Nickelniederschlägen mit abnehmender Korngröße und zunehmender Härte an, jedoch sind die spezifischen Ausnahmen so zahlreich, daß keine Gesetzmäßigkeiten aufgestellt werden können.

F. Peters (Hagen)

Vetter, K. J.-Berlin-Dahlem, **Über den Zustand des passiven Eisens, insbesondere in Salpetersäure.** (Z f. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55**, 274, 1951). (6 S.).

Die Arbeit bringt neue experimentelle Ergebnisse, die die Deutung des Passivpotentials als polarisiertes Redoxpotential bekräftigen. Die Passivitätsschicht enthält offensichtlich keine aktiven Poren.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Taylor, J. A.-Welwyn Garden City, England, **Latexhaut als Schutzüberzug für Metalloberflächen.** (Der Latex Mitt. **155**, 44, 1951) (2 S.).

Es wird die durch Natriumbenzoatzusatz zum Latex erzielbare Lösung obigen Problems beschrieben, wobei die Arbeitstechnik kurz gestreift wurde. Das Verfahren wurde patentiert.

E. Höß (Aachen)

Boyle, A. R. und F. J. Llewellyn-Birmingham, **Die elektrostatische Endzündbarkeit von Staubwolken und Pulvern.** (J. Soc. Chem. Ind. **69**, 173; 1951) (8 S.).

Unter verschiedenen Bedingungen wurde die elektrostatische Entzündbarkeit einer Anzahl verschiedener Stoffe in Gestalt von Staubwolken und Pulvern ermittelt. Z. B. wurden Staube von Magnesium, Aluminium, Ferro-Mangan, Zink und Silicium untersucht. Unter gewissen Verhältnissen stellt körniges Aluminium eine gleichgroße Gefahr dar wie Magnesium. Die zur Entzündung notwendigen elektrostatischen Energien wurden auch für verschiedene organische Stoffe, z. B. Tetryl, Polymethacrylsäuremethylester, Zucker und für Schwefelblume bestimmt. Erörtert werden auch der Einfluß eines in den Entladestromkreis geschalteten Widerstandes und einer Änderung der Entladekapazität auf die Entzündbarkeit. Ferner wird die elektrostatische Entzündbarkeit von Schießbaumwolle und Nitrozellulose und der Einfluß von Feuchtigkeitsgehalt, Partikelgröße, Stickstoffgehalt und Größe der Entladekapazität besprochen.

F. Peters (Hagen)

Boyle, A. R. und F. J. Llewellyn-Edgbaston, Birmingham, **Die statische Aufladung von Metallstauben.** (J Soc. chem. Ind **69**, 45, 1950) (4 S.).

Die theoretischen Grundlagen einer elektrischen Aufladung von Metallpulvern infolge Reibung bei ihrer Behandlung werden erläutert. Auf Grund von Versuchen mit Mg-, Al-, Zn-, Si- und Ferromangan-Pulvern werden die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an diesen Pulvern sowie die Messung der elektrostatischen Aufladung beim Fördern und Sieben unter genormten Bedingungen wiedergegeben. Es werden die Verhältnisse untersucht, bei denen die Pulver infolge Reibung bei ihrer Behandlung zünden können, falls nicht für eine Ableitung der elektrostatischen Ladungen Sorge getragen wird. Beim Magnesiumpulver besteht danach die größte Gefahr bei einer mit Reibung verbundenen Behandlung.

F. Peters (Hagen)

Pawlek, F.-Berlin, **Magnetische Eigenschaften von Amalgamen der Eisenmetalle.** (Z. Metallk. **42**, 451, 1951) (2 S.).

Elektrolytisch an Quecksilberkathoden abgeschiedenes Eisen und Kobalt bilden keine Amalgame, sondern Suspensionen feiner Metallpulver in Quecksilber, die nach dem Abdestillieren des Quecksilbers im Vakuum stark pyrophor sind und Dauermagneteigenschaften zeigen. Unter gleichen Bedingungen abgeschiedenes Nickel, das als intermetallische Verbindung mit vermutlich hexagonalem Gitter vorliegt, zerfällt bei 450° unter Abgabe des gebundenen Quecksilbers in ein pyrophores Pulver mit ebenfalls Dauermagneteigenschaften. Metallisches Mangan, ebenfalls durch Zersetzung von Mangan-Amalgam bei 450° erhalten, ist nicht prophor und nicht magnetisch.

F. Peters (Hagen)

Holness, H. und T. K. Roß-London, **Untersuchung der Korrosion von Metallen durch wäßrige Lösungen einiger oberflächenaktiver Substanzen. I. Kupfer.** (J. appl. Chem. **1**, 141, 1951). (11½ S.).

Der Einfluß verdünnter wäßriger Lösungen anionenaktiver, kationenaktiver und nicht ionisierender Netzmittel auf Kupferplatten wurde eingehend untersucht. Hierbei wurden drei Arten Wasser unter Veränderung von Temperatur und pH-Wert verwendet: Londoner Leitungswasser, destilliertes Wasser und durch Basenaustauscher enthärtetes Leitungswasser. Die meisten der untersuchten anionenaktiven Substanzen umhüllten das Kupfer zuerst mit einem wasserabstoßenden Film, der z. T. das Kupfer vor Angriff schützte, wie z. B. primäre und sekundäre Natrium-Alkyl-Sulfate und Natrium-Alkyl-Aryl-Sulfonat, während die wasserabweisenden Filme von sulfoniertem Rizinusöl und von Triäthanol-Amin-Lauryl-Sulfat keine Schutzwirkung ausübten. Die kationenaktiven Substanzen bildeten keinen wasserabweisenden Film, und nur Triäthanolamin griff das Kupfer in größerem Ausmaß an. Die nichtionisierenden Substanzen hatten keine deutliche Einwirkung. Temperaturerhöhung verursachte einen erhöhten Angriff, während pH-Änderungen die Korrosion nicht bemerkenswert beeinflußten.

F. Peters (Hagen)

Biel, H.-Neuffen, **Korrosionsschutz durch Metallspritzen** (Werkstoffe und Korrosion **2**, 182, 1951). (3½ S.).

Die sich bei den Arbeitsphasen Stoffzuführung, Erwärmung und Zerstäubung ergebenden Möglichkeiten werden diskutiert. Eine aus dem Wärmeinhalt abgeleitete Kenngröße bestimmt beim Drahtspritzen die Zuführungsgeschwindigkeit und beim Pulverspritzen die Korngröße. Das Pulverspritzen wird vornehmlich bei nichtmetallischen Stoffen, bei Hartmetallen und beim Zink angewendet. Eine Oxydation wird durch Schutzgas verhütet bzw. vermindert. Zinkspritzschichten werden bei atmosphärischer Beanspruchung, Aluminiumschichten bei Berührung mit Wasserdampf, Heißwasser und in der Nahrungsmittelindustrie verwendet. Bleischichten sind ohne Schutzgasanwendung porös. Korrosionsversuche ergaben eine Abnahme der Beständigkeit in der Reihenfolge drahtgespritzte, pulvergespritzte, durch Schmelzfluß und galvanisch aufgebrachte Schichten.

F. Peters (Hagen)

Kieffer, R. und F. Benesovsky, **Warm- und zunderfeste Sinterwerkstoffe.** (Z. Metallkd. **42**, 97, 1951). (10 S.).

Über den Stand der Forschung und Technik auf dem Gebiete der hochwarm- und zunderfesten Werkstoffe für Hochtemperaturzwecke wird ein Überblick gegeben. Wenn auch bisher die Schmelztechnik mit Sonderlegierungen vorherrschte, so ist doch auf diesem Gebiet ein Stillstand eingetreten, und nennenswerte Steigerungen der Gebrauchstemperatur sind nicht mehr zu erwarten. Von der Sintertechnik sind dagegen entscheidende Fortschritte mit neuen Werkstoffen zu erwarten. Abgesehen von rein keramischen Werkstoffen scheinen die Kombinationen Metall-Oxyd, Hartstoff-Hilfsmetall und reine Hartstoffe die hitzebeständigen Materialien der Zukunft zu werden. Es erscheint auch aussichtsreich, reine, hochschmelzende Metalle, die bisher nur auf dem Sinterwege in duktiler Form herstellbar sind und die eine außerordentlich hohe Warmfestigkeit besitzen, durch Schutzüberzüge oxydationsbeständig zu machen. 85 Literaturhinweise.

F. Peters (Hagen)

Felix, W., **Die zerstörungsfreie Prüfung großer Schmiedestücke mit Ultraschall.** (Schweizer Arch. **17**, 107, 1951). (6½ S.).

Die bei der Prüfung großer Schmiedestücke nach dem Impulsverfahren mit Hilfe von Ultraschall gewonnenen Erfahrungen werden mitgeteilt und mit Ergebnissen praktischer Untersuchungen verglichen.

F. Peters (Hagen)

Lihl, F.-Wien, **Über ein neues Verfahren der Herstellung von Legierungspulvern zur Bestimmung von Phasengrenzen metallischer Systeme.** (Metall **5**, 183, 1951). (4½ S.).

Ein neues Verfahren zur Herstellung von Legierungspulvern beruht darauf, daß durch thermische Zersetzung oder Reduktion von Mischkristallen anorganischer oder organischer Verbindungen der betr. Metalle unter gewissen Voraussetzungen, die bei der Zersetzungs- bzw. Reduktionstemperatur im Gleichgewicht befindlichen metallischen Phasen entstehen. Die Eignung des Verfahrens wird an den Systemen Eisen-Nickel, Kobalt-Nickel und Kobalt-Eisen bewiesen. Aus den Formiaten werden Legierungspulver gewonnen, deren Aufbau dem Phasengleichgewicht bei etwa 250° C entspricht.

F. Peters (Hagen)

Thiede, H.-Bremen, **Ultraschall und seine Anwendung in der Technik.** (Erzmetall **4**, 212, 1951). (9 S.).

Über die magnetostriktiven, piezoelektrischen und elektrostruktiven Methoden der Ultraschallerzeugung und ihre physikalischen Zusammenhänge wird ein Überblick gegeben. Als Beispiele einer technischen Anwendung werden die Wasserschalltechnik, die Ultraschalltherapie, die Werkstoffprüfung und die Staubabscheidung, als Beispiele für eine Anwendung im Laboratoriumsmaßstab werden Reaktionsbeschleunigungen, die Schmelzbeschallung, die Entgasung von zähen Flüssigkeiten und Blindenleitgeräte beschrieben.

F. Peters (Hagen)

Bundesmann, H, **Technische Verbesserungen der Beregnungsapparatur nach Dr. Bundesmann.** (Mell. Textilber. **32**, 520, 1951). (1¾ S.).

Beschreibung einer maschinellen Tropfeinrichtung zur Prüfung wasserabstoßend gemachter Textilien (mit 4 Abb.).

L. Hock (Marburg/L.)

Naumann, A.-Karlsruhe, **Einfaches p_H-Meßgerät.** (Chem.-Ing. Tech. **23**, 346, 1951). (3¼ S.).

Ein Stab-p_H-Messer (Eichung von $p_H = 2$ bis 9), der unmittelbar in die Flüssigkeit eingetaucht werden kann, wird beschrieben und für Serienmessungen und Dauerregistrierung empfohlen. Maximale Ungenauigkeit: $p_H = \pm 0{,}2$. Meßelektrode ist die metallische Antimonelektrode, Vergleichselektrode eine Elektrode aus bei hohen Drucken gepreßtem Silberchlorid mit großer innerer Oberfläche. Die Dauerentnahme eines relativ großen Stromes ($p_H = 9{;}15\,\mu A$) ist fast ohne Polarisation möglich. Als Anzeigeinstrument dient ein Drehspulinstrument normaler Serienfertigung.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Fricke, R. und K. Heinle-Stuttgart, **Die röntgenographische Bestimmung der Teilchengröße, Gitterverzerrung und der unregelmäßigen Gitterstörungen mit dem Interferenzzählrohr.** (Z. f. Elektrochem. angew. phys. Chem. **55**, 261, 1951). (13 S.).

Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Zählrohrregistriermethode werden dargelegt (listenmäßig lieferbares Interferenzzählrohr und Interferenz-Goniometer). Die Bestimmung der Integralintensität und der Halbwertsbreite kann in einer Messung erreicht werden. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird an dem Beispiel eines aktiven pyrophoren Ni-Pulvers gezeigt. Erstmalig konnten Schwankungen der Netzebenenabstände exakt nachgewiesen werden. Bei mechanischer Kaltbearbeitung von sehr feinteiligen Metallpulvern nehmen die Gitterverzerrungen mit zunehmendem Preßdruck bis zu einem Maximalwert zu und bleiben dann bei weiterer Steigerung des Preßdruckes annähernd konstant. Bei hohen Drucken nimmt die Primärteilchengröße zu. Die Anwendung der Methode verspricht wesentliche Erkenntnisse bezüglich der Störzustände.

G. Haase (Frankfurt/Main)

Drawert, H.-Jena, **Beiträge zur Vitalfärbung pflanzlicher Zellen.** (Protoplasma **40**, 85, 1951). (22 S.).

Von den basischen Farbstoffen Astraviolett, Basler Blau R, BB, Capriblau, Coriphosphin, Indoinblau, Methylengrün, -violett, Nachtblau, Neutralrot, UNNA, Parafuchsin, Phenosafranin, Rhodamin, Safranin, Safranin T und Viktoriagrün und den sauren Farbstoffen Azurblau, Chromotrop 2 R, Congorubin, Echtrot R, Erioglaucin, Indulin wasserlöslich, Isaminblau, Naphtholgelb, Opalblau, Phloxin, Rose bengale und Vitalblau wird ermittelt: elektrophoretisches Verhalten, Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Chloroform bzw. Chloroform + Ölsäure in Abhängigkeit zur p_H, das Diffusionsvermögen in 10% Gelatine und Aufnahme und Speicherung durch die lebende Zelle. Durchgängig bestätigt wird die frühere Regel, nach welcher sich schwach dissoziierte und im sauren Bereich gut lipoidlösliche basische Farbstoffe zu Wandfärbungen und unter bestimmten Bedingungen zur Speicherung in der Vakuole eignen. Von den sauren Farbstoffen geben nur schwächer dissoziierte, im sauren Bereich gut lipoidlösliche vitale Kern- und Plasmafärbungen, während stark dissoziierte, nicht lipoidlösliche nur vom Zellsaft bestimmter Zellen gespeichert werden. Bei zu hoher Teilchengröße hört auch unter sonst geeigneten Bedingungen die Farbstoffaufnahme auf.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Helmcke, J.-G. und H. Richter-Dahlem, **Photogrammetrische Ausmessung elektronenmikroskopischer Stereobilder.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 189, 1951). (8 S.).

Die empfohlene stereoskopische Ausmessung lehnt sich wegen möglicher schiefer Lage der Halbbilder zueinander und im Raume und wegen gewisser Maßstabunterschiede zwischen ihnen an Verfahren der Luftbildmessung an und besteht im gegenseitigen Orientieren zusammengehöriger Bilder bis zum parallaxenfreien Raummodell des Objekts und Ausmessung desselben durch Entlangfahren einer räumlichen Meßmarke in gewünschter Höhe unter automatischer Kartierung des Weges, so daß auch Höhenschichtlinien dargestellt werden können.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Bauer, K. F.-Erlangen, **Über einige Ergebnisse der Metallbeschattung von Geweben für lichtmikroskopische Untersuchungen.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 113, 1951). (15 S.).

Je nach Auftreffen der Metallatome auf Flächen oder Kanten von Gewebeteilchen wird der hervorgerufene Film wechselnd dicht, und im „Schatten" liegende Präparatteile werden nicht überzogen, so daß es zu einem kontrastreichen Oberflächenbild kommt, das mit gewöhnlicher Optik untersucht wird, während auf die durch Deckglas abgedeckte Hälfte des Präparats die Phasenkontrastoptik angewandt wird. Das Ausmaß des Höhenunterschiedes („Reliefpotential") einer Struktur hat sich als Funktion ihrer Substanzdichte erwiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mennenöh, S. und M. Fahnenbrock-Düsseldorf, **Über das Polymerisationsabdruckverfahren in der Übermikroskopie.** (Z. wiss. Mikrosk. **60**, 203, 1951). (9 S.).

Eingehende Behandlung des hier (Kolloid-Z. **121**, 155) bereits genannten Verfahrens, Besprechung vornehmlich gewisser technischer Erfahrungen damit, der Schwierigkeiten der Durchführung, wie der wirksamen physikalischen Erscheinungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Analyse

Schenck, H.-J. und H Puell-Berlin, **Einfaches Verfahren zur quantitativen Chlorbestimmung in Polyvinylchlorid.** (Kunststoffe **41**, 192, 1951). (1 1/2).

Verfasser verwenden die Kalk-Methode nach Soubeiran und Liebig in der Anordnung nach Piria und Schiff zur Bestimmung von Chlor in Polyvinylchlorid und schlagen diese Analysenmethode als Normverfahren vor.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Van der Bie, G. J.-Bogor, Java, **Kupfer-Verbindungen in Latex und Gummi. I. Die quantitative Bestimmung von kleinen Kupfermengen.** (Rubber Age **69**, 309, 1951). (6 S.).

Die Grenzen des üblicherweise vorhandenen Cu-Gehaltes im Rohgummi, die von großer Wichtigkeit sind, werden hier mit 0—1 mg% angegeben. Dann werden von andern Autoren auf diesem Gebiet geleistete Vorarbeiten besprochen und deren Ergebnisse bezüglich der Genauigkeit und Empfindlichkeit verglichen. Bei den wichtigsten Bestimmungsmethoden werden die zu beachtenden Besonderheiten, deren Leistungsfähigkeit und Nachteile im einzelnen besprochen. Ausführlicher wurden behandelt: Bestimmung als Diaethyldithiocarbaminat (photometr. Messung der Färbung bei verschiedenem p_H, die Mikroelektrolyse und die Bestimmung als CuS. Schließlich wird noch eine vom Verfasser entwickelte Bestimmungsmethode genau beschrieben.

E. Höß (Aachen)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Salzmann, G.-Köln-Deutz, **Betriebserfahrungen mit der Flotation arsenidischer Kobalt-Nickelerze und oxydischer Wismuterze.** (Erzmetall **4**, 222, 1951). (3 S.).

Fortführung der Arbeit von W. Gründer (Erzmetall 4, 182, 1951) über die Flotation von Erzen des Typs $FeAs_2$ durch Mitteilung von Betriebsergebnissen mit der Flotation von Kobalt-Nickel- und Wismuterzen.

F. Peters (Hagen)

A. Kuntze, **Das Preßstoffgleitlager** Sonderheft-Nachdruck aus Maiheft 1951 der Zeitschrift „Die Technik". Herausgeber: Kammer der Technik Berlin. — 1951 — (12 S.)

Der Werkstoff Buntmetall kann durch gewebehaltige Phenoplaste ersetzt werden, wobei die Preßstofflager sich insbesondere bei halbtrockener Reibung bewährten.

L. Hock (Marburg/L.)

Lepetit, F.-Paris, **Die Fabrikation von Tauchgegenständen direkt aus Latex.** (Der Latex Mitt. **155**, 28, 1951). (4¼ S.).

Analog der Beschreibung des Gußverfahrens wird vom selben Autor die Ausübung des Tauchverfahrens beschrieben in den wichtigsten praktischen Details. An Hand von Diagrammen wird der Einfluß der Feststoffkonzentration, der Viskosität und der Art der Koagulationslösung auf die erzielbare Wandstärke der Erzeugnisse dargestellt. Man verwendet hauptsächlich 2 Tauchverfahren: a) das einfach-direkte, b) das Tauchen mit Koagulation, die beide ihre bestimmten, scharf umgrenzten Anwendungsgebiete haben. Schließlich werden noch mehrere Anwendungsbeispiele erläutert.

E. Höß (Aachen)

Tjebbes, E. J.-Delft, Holland, **Schaumgummi aus Latex.** (Der Latex Mitt. **155**, 38. 1951). (4 S.).

Es wird die Technik der Herstellung von Artikeln aus Latex-Schaumgummi eingehend beschrieben, wobei der Rohstoffseite sowohl, als auch der Verarbeitungstechnik entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Abschließend wird auch der wirtschaftlichen Bedeutung des Verfahrens, das in sprunghaftem Aufschwung in England und den USA begriffen ist, gedacht, wobei seine Anwendungsgebiete umrissen werden.

E. Höß (Aachen)

Van Houweninge, J.-Delft, Holland, **Gummifäden aus Latex.** (Der Latex Mitt. **155**, 42, 1951) (2 S.).

Es werden kurz die Herstellung der Latexmischungen für die Erzeugung der Fäden und die verschiedenen Herstellungsverfahren beschrieben. Hervorgehoben wird besonders die Qualitätsüberlegenheit der Gummifäden aus Latex gegenüber solchen aus geschnittenem festem Gummi. Schließlich werden die textiltechnischen Anwendungsbereiche besprochen.

E. Höß (Aachen)

Yancey, H. F. und M. R. Geer-Seattle, **Nutzeffekt und Trennschärfe bei der Prüfung der Wirksamkeit von Kohle-Waschverfahren.** (Mining Engeneering, 508, Juni 1951). (10 S.).

Unter Bezugnahme auf die Ergebnisse der Ersten Internationalen Konferenz für Kohlepräparation in Paris (Juni 1950) und dem Centre d'Etudes et Recherches des Carbonnages de France (Cerchar) geben Verff. eine kritische Übersicht über den Nutzeffekt einer Reihe von Prüfmethoden der Kohleseparation und -Reinigung. Insbesondere werden behandelt die Methoden und Fehlergrenzen der Separation mittels Schwereflüssigkeiten, mit dem Rütteltisch, mit Fliehkraftabscheidern, Flotationsmethoden usw.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Lepetit, F.-Paris, **Die Konfektion von Formgegenständen aus Latex.** (Der Latex Mitt. **155**, 24, 1951). (4½ S.).

Nach Aufzählung der Nachteile von Latexgußverfahren wird in der Anwendung von Trypsin eine Methode zur Überwindung derselben empfohlen. Der Trypsinzusatz bezweckt, die natürlichen Eiweißstabilisatoren des Latex abzubauen und den Latex so hitzekoagulierbar zu machen. Im folgenden werden dann genaue Arbeitsvorschriften zur praktischen Verwertung dieses neuen Verfahrens gegeben, die auch durch zahlreiche Photos in instruktiver Weise ergänzt werden. Schließlich wird auf die möglichen Anwendungsgebiete dieser neuen Latextechnik eingegangen.

E. Höß (Aachen)

Böttger, P.-Köln-Dellbrück, **Zur Praxis des Wirbelsichters.** (Chemie-Ing.-Technik **23**, 337, 1951). 5¼ S.).

Die Luftsichtung staubförmiger Güter im Gebiet unter 60 μ war technisch bisher nicht möglich. Verf. beschreibt den bei der BASF von K. Wolf und H. Rumpf (Z. VDI, Beiheft Verfahrenstechnik 1941, 29) beschriebenen Wirbelsichter, der diese Lücke ausfüllt. Das Staub-Luftgemisch wird mit hoher Geschwindigkeit tangential in einen flachen rotationssymmetrischen Sichtraum eingeführt; die feinen Teilchen gelangen auf spiralförmiger Bahn mit der Sichterluft in den in der Mitte des Sichters angebrachten Feingutaustritt, während die groben Teilchen vorher zu Boden fallen. Verf. beschreibt Beispiele aus der Schleifmittelindustrie (Korund-, Glaspulver), der Lebensmittelindustrie (Kakao), der Kohle- und Erzaufbereitung usw. —

Die mikroskopische Beurteilung von windgesichteten Staubfraktionen darf nicht nach den tatsächlichen Korngrößen geschehen, weil die Windsichtung grundsätzlich nicht nach Korngrößen trennt, sondern nach Fallgeschwindigkeiten. So haben z. B. blättchenförmige Teilchen von 2 μ Dicke und 20—30 μ Durchmesser die gleiche Fallgeschwindigkeit wie kugelförmige Teilchen von 10 μ Durchmesser, wobei die Fallgeschwindigkeit des Blättchens außerdem noch von der Lage seiner Hauptachse zur Fallrichtung abhängt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. **Arthur Zart** (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Brosch.: DM 17,50, Ganzl.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" eine wertvolle Bereicherung erfahren.

Chemisches Zentralblatt

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte" ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet.

Chemische Technik

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben.

Textil-Praxis

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Meliand Textilberichte

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. **Günther Schiemann**

Direktor des Instituts für Technische Chemie der Universität Istanbul
a. o. Prof. an der T. H. Hannover

(Technische Fortschrittsberichte Band 52)

VIII, 221 Seiten mit 8 Abbildungen, 1951, Brosch.: DM 24,—, Ganzl.: DM 26,—

Die reiche Erfahrung des Verfassers auf dem Fluor-Gebiet kommt in dieser kritisch geschriebenen Monographie vorteilhaft zur Geltung. Es ist eine Darstellung entstanden, welche für den wissenschaftlich wie für den technisch interresierten Organiker von großem Wert ist.

Angewandte Chemie

Diese wertvolle Zusammenfassung mit umfangreichem Patent- und Schrifttumsverzeichnis der wichtigsten Ergebnisse der Chemie organischer Fluorverbindungen und ihrer technischen Anwendungen, gibt einen knappen, aber erschöpfenden Überblick über ein neues Gebiet.

VDI-Zeitschrift

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS
JUN 20 1952

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von **Dr. Ludwig Kratz** (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis brosch. DM 41,50 geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der pH-Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur pH-Bestimmung, pH-Titration und als Bezugselektrode bei pH-Untersuchungen

Ziel des Buches sei mit den Worten des Autors charakterisiert: „Das Buch, das als Ergebnis einer langjährigen, ständigen Berührung mit der Praxis entstanden ist, versucht, der wissenschaftlichen, wie der technischen Fragestellung in gleicher Weise gerecht zu werden." Wenn ein Praktiker wie Kratz sich einer derartigen Aufgabe unterzieht, so darf man auf ein Werk rechnen, welches durch Fülle und Zuverlässigkeit des Gebotenen seinen Wert beweist. — Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen.

Zeitschrift für phys. Chemie

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes, bei dem die Erfahrungen mit der Glaselektrode aus der ganzen Welt zusammenliefen, ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Im Mai erscheint:

XV. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft

Kolloid-Tagung Köln 1951

Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 126

Herausgegeben von **Prof. Dr. Hans Erbring,** Vorsitzender der Kolloid-Ges. Köln/Rhein

Der Band enhält sämtliche in der »Kolloid-Zeitschrift« veröffentlichten Referate, angemeldeten Vorträge und Diskussionen der 15. Hauptversammlung (2. Nachkriegstagung) der Kolloid-Gesellschaft in Köln am 29. und 30. September 1951

Umfang etwa 208 Seiten, 162 Abbildungen. Preis etwa DM 24,–

Frühere Verhandlungs- und Tagungsberichte:

Neue Ergebnisse der Kolloid-Wissenschaft

Vorträge und Diskussionen der 14. Tagung der Kolloid-Gesellschaft, Wiesbaden, vom 15.-17. Oktober 1949

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 184 Seiten mit 156 Abbildungen, 1950, Kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 115)

Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen

Vorträge und Diskussionen der Diskussionstagung Marburg/Lahn, 16. und 17. Mai 1950

Herausgegeben von **Prof. Dr. F. H. Müller,** Marburg/Lahn

IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen, 1951. Preis kart. DM 24,–

(Sonder-Ausgabe der Kolloid-Zeitschrift, Band 120)